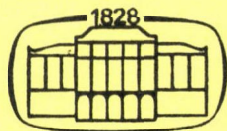


307243

u

76  
1993



176

# Kémiai Közlemények

**76**  
kötet  
**1-2**

Főszerkesztő  
Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1993

KEKOAS 76 (1-2) 1—280 (1993)

# KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

76. KÖTET 1—2. SZÁM

Főszerkesztő:  
MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:  
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:

BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,  
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, NAGY LAJOS GYÖRGY,  
PUNGOR ERNŐ, SZÁNTAY CSABA, TÜDŐS FERENC

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy témakör újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva a szerkesztőségbe kérjük beküldeni: Csákvári Béla, 1518 Budapest 112, Pf. 32 címre. A szerkesztőség telefonszáma: 209-0555/1633.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 360 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19—35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.



SCHAY GÉZA AKADÉMIKUS EMLÉKÉRE RENDEZETT  
6. KOLLOIDKÉMIAI KONFERENCIA ELŐADÁSAI

BALATONSZÉPLAK, 1992. szeptember 16—19.

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója  
A nyomcái munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte

Felelős vezető: Zöld Ferenc

Budapest, 1993. -- Nyomdai táskaszám: 22284

Felelős szerkesztő: Csákvári Béla

Műszaki szerkesztő: Sándor István

Megjelent: 24,5 (A/5) ív terjedelemben

HU ISSN 0022--9814



# A GÁZ/SZILÁRD FIZIKAI ADSZORPCIÓ EGYSÉGES ÉRTELMEZÉSE

TÓTH JÓZSEF

(MTA Bányászati Kémiai Kutatólaboratóriuma,  
H-3515 Miskolc-Egyetemváros, Pf. 2.)

## Az egységes értelmezés termodinamikai alapja

Ismeretes, hogy a gáz/szilárd adszorpcióra alkalmazott Gibbs-egyenlet a következő formában írható fel:

$$\pi = RT/\psi_m \int_0^{p_r} \theta/p_r dp_r, \quad (1)$$

ahol  $\pi$  a felületi szabadenergia ( $\text{Jm}^{-2}$ ), amelyet mobil, kétdimenziós adszorbeált rétegeknél tangenciális nyomásnak ( $\text{Jm}^{-2} = \text{Nm}^{-1}$ ) is tekinthetünk.  $\psi_m$  egy mol adszorptívummal borított felület ( $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ ) a teljes egyrétegű adszorpciós kapacitás ( $\theta = 1$ ) mellett.  $p_r$  az egyensúlyi relatív nyomás,  $\theta$  a felület borítottsága a következő értelemben:

$$\theta = n^S/n_m^S. \quad (2)$$

A (2) egyenletben  $n^S$  a mindenkor adszorbeált mennyiség,  $n_m^S$  a teljes adszorpciós kapacitás, mindkettő azonos mértékszámval kifejezve.

Vezessünk be egy új függvényt a következő differenciális formában:

$$\psi(\theta) = (\theta/p_r) (dp_r/d\theta). \quad (3)$$

Ha (3) összefüggést (1) egyenletbe helyettesítjük, a Gibbs-egyenlet egy új formájához jutunk:

$$\pi = RT/\psi_m \int_0^\theta \psi(\theta) d\theta. \quad (4)$$

A (4) összefüggésben szereplő  $RT/\psi_m$  kifejezésnek egyszerű fizikai értelmezés adható. A mobilnak feltételezett rétegeknél e kifejezés azonos az ideális kétdimenziós gáz tangenciális nyomásával, amikor a teljes egyrétegű adszorpciós kapacitás ( $n_m^S$ ) kialakult:

$$\pi_{id} = RT/\psi_m. \quad (5)$$

Az (5) egyenletet (4)-be helyettesítve kapjuk a Gibbs-egyenlet két teljesen új interpretációját, amelyek egységes értelmezésünk termodinamikai alapját jelentik:

$$\pi_r = \int_0^\theta \psi(\theta) d\theta \quad \text{vagy} \quad d\pi_r/d\theta = \psi(\theta), \quad (6)$$

ahol

$$\pi_r = \pi/\pi_{id}. \quad (7)$$

A (6) összefüggések szerint a (3)-mal bevezetett  $\psi(\theta)$  függvény nem más, mint a relatív felületi szabadenergia ( $\pi_r$ ) differenciális változása a borítottság függvényében. Fontos megjegyeznünk, hogy a  $\psi(\theta)$  függvény egy mért  $\theta$ - $p_r$  izotermából (3) szerint számítható, ha a  $d\theta/dp_r$  differenciálhányados numerikus vagy analitikus meghatározására lehetőség van.

### Az egységes értelmezés matematikai alapja

A  $\psi(\theta)$  függvény (3)-mal értelmezett definíciójából következik, hogy

$$\psi(\theta) = \psi(p_r), \quad (8)$$

ahol természetesen  $\theta$  és  $p_r$  a mért izoterma összetartozó értékpárjait jelentik. A (3) és (10) összefüggések lehetőséget adnak az alábbi két differenciálegyenlet felírására:

$$dp_r/p_r = \psi(\theta) (d\theta/\theta), \quad (9)$$

és

$$d\theta/\theta = [1/\psi(p_r)] (dp_r/p_r). \quad (10)$$

A (9)–(10) egyenleteket  $p_r$ -1 és  $\theta$ -1 határok között integrálva kapjuk:



$$p_r = \exp \left\{ - \int_{\theta}^1 [\psi(\theta)/\theta] d\theta \right\} \quad (11)$$

és

$$\dot{\theta} = \exp \left\{ - \int_{p_r}^1 [\psi(p_r)p_r]^{-1} dp_r \right\}. \quad (12)$$

A (11)–(12) összefüggések olyan implicit  $p_r = \psi(\theta)$  vagy  $\theta = f(p_r)$  alakú egyenletek, amelyek bármilyen, elméletileg és gyakorlatilag lehetséges izotermaegyenlet számítására alkalmasak. Természetesen e célra szükség van a  $\psi(p_r)$  vagy  $\psi(\theta)$  függvények explicit alakjaira, amelyeket a mért izotermából tapasztalati úton határozzunk meg, vagy elméleti megfontolások alapján következtetünk azokra.

Az 1. ábrán öt önkényesen választott, de széles körben alkalmazott izotermaegyenletet és azok  $\psi(p_r)$  függvényeit tüntettük fel. Ezek a Freundlich (F), Langmuir (L), Dubinyin-Raduskevics (DR), Tóth (T) és a Brunauer–Emmett–Teller (BET) összefüggések, amelyekhez a következő  $\psi(p_r)$  függvények tartoznak:

$$\psi_F(p_r) = n = \text{állandó} \quad (13)$$

$$\psi_L(p_r) = K_L p_r + 1 \quad (14)$$

$$\psi_{DR}(p_r) = \{ 2B(RT)^2 \ln(1/p_r) \}^{-1} \quad (15)$$

$$\psi_T(p_r) = K_T p_r^m + 1, \quad 0 < m < 1 \quad (16)$$

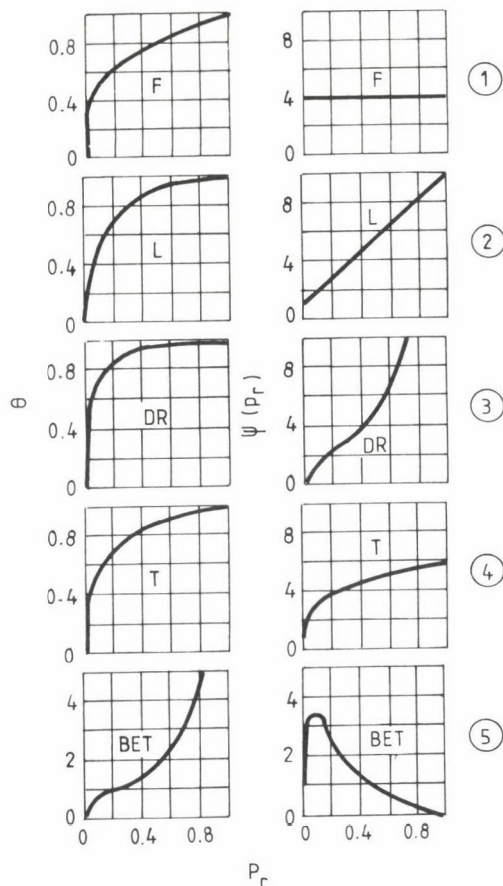
$$\psi_{BET}(p_r) = \{ (1-c)p_r^2 + (c-2)p_r + 1 \} / \{ (c-1)p_r^2 + 1 \}. \quad (17)$$

Ezeket a függvényeket tüntettük fel az 1. ábra jobb oldalán.

Ha a (13)–(17) összefüggéseket (12)-be helyettesítjük, majd az integrálást elvégezzük, kapjuk a megfelelő izotermaegyenleteket:

$$\theta_F = p_r^{1/n} \quad (18)$$

$$\theta_L = x_L p_r / \{ 1/K_L + p_r \}; \quad x_L = 1 + 1/K_L \quad (19)$$



1. ábra. Izotermaegyenletek és a hozzájuk tartozó  $\psi(p_r)$  függvények.

- ①  $n = 4$ ; ②  $K_L = 9,0$ ,  $x_L = 1+1/K_L$ ; ③  $B = 0,1 \text{ mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ,  $RT = 1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  
④  $K_T = 5,0$ ,  $x_T = 1+1/K_T$ ,  $m = 0,33$ ; ⑤  $c = 50$

$$\theta_{DR} = \exp \left\{ -B(RT)^2 [\ln(1/p_r)]^2 \right\} \quad (20)$$

$$\theta_T = x_T p_r / [1/K_T + p_r^m]^{1/m}; \quad x_T = 1 + 1/K_T \quad (21)$$

$$\theta_{BET} = c p_r / \left\{ [1 + (c-1) p_r] [1-p_r] \right\} \quad (22)$$

Ezeket az összefüggéseket tüntettük fel az 1. ábra bal oldalán.



## Az egységes értelmezés következményei

Az 1. ábrán az izoterma összefüggéseket és a hozzájuk tartozó  $\psi(p_r)$  függvényeket összehasonlítva, az alábbi, általánosan érvényes megállapításokat tehetjük:

a) Az I. típusú izotermák ( $F$ ,  $L$ ,  $DR$ ,  $T$ ) nagyon hasonló (valamennyi növekvő, folytonos, alulról konkáv) függvények, ugyanakkor a hozzájuk tartozó  $\psi(p_r)$  összefüggések lényegesen különböznek. Így megállapítható, hogy az I. típusú izoterma és a releváns  $\psi(p_r)$  függvény együttesen sokkal jobban jellemzik az adszorpciós folyamatot, mint az izoterma egyedül.

b) A fenti állításból következik, hogy egy I. típusú izoterma leírásához és interpretációjához első lépésként (3) alapján a  $\psi(p_r)$  függvényt célszerű meghatározni, majd ehhez kell a megfelelő izotermaegyenletet kiválasztani.

c) A BET egyenlet és a releváns  $\psi(p_r)$  függvény összehasonlításából látható, hogy a többrétegű fizikai adszorpció mellett a  $\psi(p_r)$  függvény csökken. E következtetés nemcsak a BET modellre érvényes, hanem minden valós többrétegű adszorpcióra. Így, ha a gyakorlatban olyan  $\psi(p_r)$  függvény jelenik meg, amelynek növekvő, majd csökkenő szakasza, s így maximum értéke van, akkor ennek alapján az egy- és többrétegű adszorpció egymástól megkülönböztethető.

d) A (11)–(12) egyenletekből származtatott izotermaegyenletek mindig kielégítik azt a feltételt, hogy az egyrétegű adszorpció a

$$\lim \theta = 1 \tag{23}$$

$$p_r = p_{r,m}$$

feltételt kielégíti, ahol  $p_{r,m}$  az az egyensúlyi relatív nyomás, amelynél a teljes egyrétegű adszorpciós kapacitás ( $n_s = n_m^S$ ) kialakul. Ha  $p_{r,m} \neq 1$ , úgy (12)-ben az integrálási felső határt kell megváltoztatni.

e) Azoknál az izotermaegyenleteknél, amelyek a (11)–(12) összefüggésekből származnak, megjelenik a  $\times$  integrálási tényező. Ettől csak abban az esetben van eltérés, ha az izoterma összefüggés (11) vagy (12)-től függetlenül is kielégíti a (23) feltételt (pl. a  $DR$ -egyenlet). A  $\kappa$  tényező megjelölése lényegesen befolyásolhatja az izotermaegyenletekből számítható egyrétegű adszorpciós kapacitást ( $n_m^S$ ) és ezen keresztül a fajlagos felület számszerű értékét.

Mindezen megállapítások mélyebb fizikai tartalma lényegében az, hogy a fizikai adszorpció interpretációjához az izotermán kívül a felületi szabadenergia-változást tartalmazó  $\psi(p_r)$  vagy  $\psi(\theta)$  függvényre is szükség van.

## Az izotermaegyenletek csoportosítása termodinamikai korrektség alapján

Nagyon valószínű, hogy a  $\psi(p_r)$  és  $\psi(\theta)$  függvények, vagyis a felületi szabadenergia-változás figyelmen kívül hagyása okozza azt, hogy ma sok olyan izoterma-összefüggést használunk, amelyek termodinamikai értelemben inkorrektek. A termodinamikai korrektség egzakt meghatározása ugyanis éppen e függvények alapján lehetséges az alábbi módon:

Az (1) egyenletből látható, hogy  $\pi$  felületi szabadenergia analitikus vagy numerikus úton csak akkor számítható, ha a

$$\begin{aligned} \lim_{\theta \rightarrow p_r} \theta/p_r &= \text{véges érték (állandó)} \\ \theta = p_r &= 0 \end{aligned} \quad (24)$$

feltétel teljesül. A (24)-ben szereplő "véges érték" zérus nem lehet, mert akkor a korrekt izotermaegyenletekre elvben mindig helyes viriál alak

$$\theta/p_r = A_1 + A_2 p_r + \dots + A_n p_r^{n-1}, \quad (25)$$

(24) szerinti határértéke szerint az első viriál koefficiensre az

$$A_1 = 0 \quad (26)$$

összefüggés lenne érvényes, ami szintén termodinamikai lehetetlenség. A  $\psi(\theta)$  függvény (3) definíciójából viszont az következik, hogy a (24) feltétel akkor és csak akkor teljesül, ha

$$\begin{aligned} \lim_{\theta \rightarrow 0} \psi(\theta) &= \lim_{p_r \rightarrow 0} \psi(p_r) = 1 \\ \theta &= 0 \quad p_r = 0 \end{aligned} \quad (27)$$

A (27) határfeltétel a termodinamikai korrektség első feltétele. A második feltétel abból következik, hogy a szabadenergia-változás "felülről" is korlátozva van, tehát nem lehetséges az sem, hogy a (6) szerint számított integrál a 0-1 határok között végtelen legyen, vagyis kell, hogy

$$\pi_r = \int_0^1 \psi(\theta) d\theta = \text{véges érték.} \quad (28)$$



Azok az izotermaegyenletek tehát, amelyek a (27) vagy (28) feltételek egyikét (esetleg mindkettőt) nem elégítik ki, termodinamikai értelemben inkorrektek. Ez az inkorrektség azonban nem jelenti azt, hogy ezek az egyenletek a gyakorlatban nem használhatók. Így pl. nagyon is alkalmazzák a DR-egyenletet, amely inkorrekt ugyan, de a közepes borítottságoknál nagyon jó számítási lehetőségeket biztosít. Másrészt a korrekt egyenletek alkalmazhatósági tartományának figyelmen kívül hagyása okozhatja, hogy a korrektség ellenére az összefüggés egy adott  $\theta$  tartományban már nem alkalmazható (pl. a BET-egyenlet). Mindenesetre célszerű arra törekedni, hogy korrekt egyenleteket korrekten meghatározható feltételek mellett alkalmazzuk, e célra pedig a  $\psi(p_r)$  és  $\psi(\theta)$  függvények kitűnően megfelelnek.

### Összefoglalás

A Gibbs-féle ismert összefüggés alkalmazásával olyan általános implicit integrálegyenletet fogalmaztunk meg, amelyből valamennyi izotermaegyenlet levezethető. Kimutattuk, hogy a felületi szabadenergia-változást tartalmazó  $\psi(p_r)$  és  $\psi(\theta)$  függvények, valamint az izotermák együttesen adják a fizikai adszorpció teljes interpretációját. A  $\psi(p_r)$  és  $\psi(\theta)$  függvények alapján valamennyi izoterma termodinamikai korrektsége eldönthető.

### Summary

Based on the well-known Gibbs equation an implicit integral equation has been formulated. From this relationship all overall isotherm equations can be derived. It has been proved that the function  $\psi(p_r)$  or  $\psi(\theta)$  including the changes of the free energy of the interface and the isotherms together provide an exact interpretation of the physical adsorption. With help of the function  $\psi(\theta)$  the thermodynamical correctness or incorrectness of isotherm equations can be decided.



## ÁLTALÁNOSÍTOTT HATÁRFELÜLETI TÖBBLETEK ÉS A TERMOSZTATIKA EGYENLETEINEK KOVARIANCIÁJA

PÁSZLI ISTVÁN

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék,  
1117 Budapest, Pázmány P. sétány 2.)

### Bevezetés

A fázishatárfelületi többletek termosztatikája — a vizsgálandó (ún. alap-) rendszer állapotváltozói közt fennálló matematikai összefüggések együttese — leszámztatott elmélet. Megalapozásának Gibbs kezdeményezése /1/ óta számos kísérlete vált ismertté (l. pl. az ún. algebrai, ill. geometriai módszereket /2/). A modellek többsége részleteiben ugyan egzakt leírást biztosít, heurisztikailag mégsem teljes, mert a következmények általában csak egy-egy mennyiség típusra érvényesek.

A meglévő deskripciók egyikében sem kapott hangsúlyt az a mély analógia, amely — sztatikus egyensúlyi állapotban — a termosztatika kanonikus formalizmusa (l. pl. /3/) és a lineáris algebra struktúrája (pl. /4/) között mutatkozik. A továbbiak — megadva előbb a kanonikus összefüggések deduktív értelmezését /5/ — egy operábilis, azaz a kalkulus szempontjából is korrekt, egységes elmélet vázlatos kifejtését tartalmazzák.

### A közösleges termosztatika kanonikus formalizmusa

A rendszer állapotváltozóinak — és így az apparátus változókészletének — egy részhalmazát az  $X$  additív halmazfüggvények (extenzitások) képezik. Ez utóbbiakhoz — per definitionem — a  $V$  térfogatú alrendszer valamennyi  $P(x,y,z)$  pontjában hozzárendelhető egy  $\rho(x,y,z)$  sűrűségfüggvény:

$$X = \int \int \int_{(V)} \rho(x,y,z) \, dV. \quad (1)$$



Az extenzív mennyiségek halmazára, ill. a sűrűségekre (mint egységnyi térfogathoz rendelt extenzitásokra) teljesülnek a lineáris tér axiómái (pl. /4/). Egy rendszer adott pontbeli állapotának jellemzésére —  $k$  számú kölcsönhatás (azaz az állapot  $k$ -féle módon történő megváltozása) esetén — kiválasztható  $k$ -számú (lineárisan) független extenzitás-sűrűség, amelyek a  $k$ -komponensű  $\vec{\rho} = \vec{\rho}(\rho_1, \dots, \rho_k)$  sűrűség-vektort határozzák meg.

A  $\vec{\rho}$  vektor egy (rögzített elemű) önadjungált mátrix  $[a_{ij}]$  segítségével leképezhető a

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ , \\ , \\ . \\ y_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & . & . & . & a_{1n} \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ a_{n1} & . & . & . & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ , \\ , \\ . \\ \rho_k \end{bmatrix}$$

szkéma szerint egy  $\vec{y} = \vec{y}(y_1, \dots, y_k)$  vektorba, melynek komponensei

$$y_i(x, y, z) = a_{i1}(x, y, z) \cdot \rho_1(x, y, z) + \dots + a_{in}(x, y, z) \cdot \rho_k(x, y, z). \quad (2)$$

Az előbbi módon értelmezett  $\vec{y}$  és  $\vec{\rho}$  típusú vektorok skaláris szorzata a lineáris algebra extrémum-tétele (l. p. /4/) miatt

$$\vec{y} * \vec{\rho} = \sum_{i=1}^k y_i \cdot \rho_i = u(\rho_1, \dots, \rho_k) = \min.!, \quad (3)$$

feltéve, hogy a  $\vec{\rho}$  vektor hossza (azaz koordinátái) mind rögzítettek: ez az egyensúlyi rendszerre minden további nélkül teljesül. Így a feltételes szélsőérték probléma

$$L = \iiint_{(V)} \left\{ u + \sum_{(k)} \lambda_k (\rho_k - c_k) \right\} dV$$

Lagrange-függvénye ( $\lambda_k$  tetszőleges multiplikátor,  $c_k$  állandó) is szükségképp minimális. Ennek következménye:

$$y_k(x, y, z) = \lambda_k, \quad (4)$$

amely -- mivel  $\lambda_k$  úgy is megválasztható, hogy a rendszer valamennyi pontjához ugyanakkora értéke tartozzon -- azt jelenti, hogy az  $y_k$  mennyiségek külön-külön helyfüggetlenek, vagyis az -- akár többfázisú -- rendszer az  $y_k$  mennyiségek eloszlására nézve homogén kontinuum. Ez a tény kihasználható a lokális mennyiségeket tartalmazó összefüggések helyett a globális adatokat tartalmazó kapcsolatok bevezetésére: a (4) figyelembevételével (3) integrálható a teljes  $V$  térfogatra:

$$\int \int \int_{(V)} u \, dV = \int \int \int_{(V)} \sum_{(k)} y_i \rho_i \, dV = \sum_{(k)} y_i \cdot X_i = U(X_1, \dots, X_k), \quad (5)$$

vagyis  $U$  a független extenzitások  $(X_1, \dots, X_k)$  terében definiált lineáris függvény. E tér egy  $(X_{\lambda+1}, \dots, X_k)$  alterében ugyanilyen extrémummal rendelkező  $U_\lambda$  függvények definiálhatók a Legendre-transzformáció (értelmezése pl. /6/) és a tükrözés alkalmazásával:

$$-\mathcal{L}U = U_\lambda, \quad (6)$$

itt részletesen:

$$U_\lambda(y_1, \dots, y_\lambda; X_{\lambda+1}, \dots, X_k) = \begin{cases} U(X_1, \dots, X_\lambda, X_{\lambda+1}, \dots, X_k) - \sum_1^\lambda y_i X_i, \\ \sum_{\lambda+1} y_i X_i \end{cases}$$

az extrémum feltétele az  $X_{\lambda+1}, \dots, X_k$  extenzívek rögzítettsége.

Az (1)–(6) egyenletek képezik a kanonikus elmélet logikai-algebrai struktúrájának alapját; e formalizmus egyrészt a változók kiválasztására vonatkozó szabályokat is tartalmazza, másrészt felhasználásukkal az elmélet változói saját keretei közt mind értelmezhetők.

Az  $U$ -, ill. általánosabban az  $U_\lambda$ -függvények extenzitásainak kiválasztási szabályai a (3)-beli szorzat skaláris jellegéből következnek, ugyanis az  $\vec{y} * \vec{X}$  szorzatból kiválaszthatók az azonos dimenziójú extenzitások blokkjai, így identikus átalakítással (pl. egy-egy tag két féltag összegeként történő megadásával) az előbbi szorzat

$$U = \text{Sp } \hat{y} \cdot \hat{X} = y_k X_k + \vec{y} * \vec{X} + \hat{y} : \hat{X} + \dots \quad (7)$$

alakban is kifejezhető: az azonos dimenziójú extenzitásokhoz tartozó részoszegek mindig megadhatók két azonos tenzori rendű mennyiség skaláris

szorzataként. Ez annyit jelent, hogy az extrémum miatt nem-megmaradó  $U$  vagy  $U_\lambda$  függvények argumentuma csak azokat az extenzív mennyiségeket tartalmazhatja, amelyekre az előbbi feltétel teljesíthető.\*

Ugyanígy értelmezhetők az  $y_k$ , ill. az  $a_{ik}$  mennyiségek is; mivel (3) alapján

$$\left(\frac{\partial}{\partial \rho_k} u\right)_{\rho_j \neq k} = y_k,$$

és a vegyes parciálisokra vonatkozó Young--Schwartz-tétel miatt

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \rho_i \partial \rho_j}\right) = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \rho_j \partial \rho_i}\right) \longrightarrow a_{ij} = (\partial y_i / \partial \rho_j) = (\partial y_j / \partial \rho_i) = a_{ji},$$

összhangban azzal, hogy az önadjungált transzformáció mátrixa szimmetrikus. Az is belátható -- mivel (6) tartalmazza az argumentumában csak az  $\{y_1, \dots, y_k\}$  változókat tartalmazó, azonosan eltűnő függvényt, ennek egzisztenciája viszont azt fejezi ki, hogy az  $y_k$  mennyiségek nem mind függetlenek egymástól --, hogy az  $\|a_{ij}\|$  mátrixának determinánsa is eltűnik. Az  $y_k$ ,  $X_k$  (ill.  $\rho_k$ ) mennyiségek kapcsolatai (pl. a Maxwell-relációk analogonjai) az analízis szabályai szerint állíthatók elő az (1)–(7) kanonikus egyenletekből.

Közvetlen összehasonlítással igazolható, hogy az (1)–(7) egyenletek és a tradicionális termodinamika apparátusa közt izomorfia áll fenn (pl. az  $a_{ij}$  mennyiségeknek az ún. anyagi állandók, az  $y_k$  értékek a karakterisztikus intenzitásoknak, a (3), (5), (6) egyenletek a karakterisztikus függvényeknek megfelelői, (4) a nulladik-, a (3)-beli tulajdonság pedig az első-, ill. a második főtételel fejezi ki; az  $y_k$ , ill.  $X_k$  nullapont értékére tett megszorítással a harmadik főtétele is értelmezhető). A termodinamika tételei tehát nemcsak empirikusan alapozhatók meg (amint egyébként szokásos), hanem deduktíve is: a (6)-ot kielégítő (ezért "kanonikus") formalizmus egyetlen tény közvetlen következménye, annak ugyanis, hogy értelmezhetők az extenzitás-sűrűségek. A termodinamika összefüggései mind ebből vezethetők le a lineáris algebra felhasználásával.

\*Ha pl.  $U$ , ill.  $U_\lambda$  energia-függvények, akkor ezek azokat az extenzitásokat tartalmazzák, amelyek a virtuális munka kifejezésében épp a fenti alakban lépnek fel; nem szerepelhetnek viszont azok az extenzívek, amelyekhez tartozó kifejezés identikus átalakítással nem hozható ilyen alakra!



## Általánosított felületi-többlet termodinamika

Amennyiben a többlet-mennyiségek összefüggései a kanonikus apparátus egyenletein alapszanak, a két formalizmus szükségképp leképezhető egymásba; mégpedig úgy, hogy közben teljesül a (6) Legendre-transzformációban implicit bennfoglalt követelmény: a transzformációs egyenletek szükségképp azonos alakúak, akár ún. megmaradó, akár nem-megmaradó extenzitásról van szó, hiszen a kétféle státusz deskriptív szempontból felcserélhető. Emellett kívánatos -- bár szigorú értelemben nem lenne megkövetelhető --, hogy a bevezetendő apparátus alakhűen tartalmazza a már eddig értelmezett többlet-extenzitásokat.

### A (felületi) többletek és függvényeik

A többlet mennyiségeket elegendő kétfázisú rendszerekre bevezetni: a fázis-szám választás -- önmagában -- nem jelent korlátozást, mert valamennyi többfázisú rendszer előállítható az ugyanahhoz az egyensúlyhoz tartozó kétfázisú rendszerek egyesítésével.

A fázishatárreteg kijelölése a karakterisztikus intenzitások homogén eloszlása miatt nem lehetséges ugyan, de -- paradox módon -- mégis éppen ez teszi lehetővé a többlet-fogalom alábbi értelmezését. Legyen adott egy reális, az  $\alpha$  és  $\beta$  fázist tartalmazó ún. alaprendszer, amely egyetlen  $V^S$  térfogatú fázishatárreteget, ill. a  $V^\alpha$  és  $V^\beta$  térfogatú tömb-fázisokat tartalmazza.\* E rendszer valamennyi  $X$  extenzitása (additív halmazfüggvénye) e három tartomány között oszlik meg:

$$X = X^\alpha + X^S + X^\beta = \sum_{(\psi)} X^\psi, \quad (\psi = \alpha, \beta, S). \quad (8)$$

$X$  egyaránt jelentheti a (független változóul választott)  $X_k$  megmaradó, ill. a (függő változóknak tekintett)  $U_\lambda$  nem-megmaradó extenzitásokat. Legyen  $v^\psi$  egy, a  $\psi$  fázisrészhez rendelt tetszőleges szám, így az  $(1-v^\psi)$  mennyiség is szám. Az (5) energiafüggvény  $\psi$ -fázisrészlethez tartozó értékének  $(1-v^\psi)$ -szöröse:

$$(1 - v^\psi) \cdot U = \sum_{(k)} y_k (1 - v^\psi) \cdot X_k,$$

\*A felbontást e tartományok egzisztenciája biztosítja, a pontos határok az eredő intermolekuláris kölcsönhatási potenciálok konkrét geometriája ismeretében lokalizálhatók!

amelyből a

$$\left. \begin{aligned} U^\sigma &= \sum_{(\psi)} (1 - v^\psi) \cdot U^\psi \\ \dots\dots\dots \\ X_k^\sigma &= \sum_{(\psi)} (1 - v^\psi) \cdot X_k^\psi \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

jelölés bevezetésével összegezve, kihasználva az  $y_k$  intenzitások helyfüggetlenségét, az (5) egyenlettel izomorf

$$U^\sigma = \sum_{(k)} y_k \cdot X_k^\sigma \quad (10)$$

egyenlet kapható. A  $\sigma$ -indexű mennyiségek elvben éppúgy mérhetők, mint az (5) egyenletbeli extenzitások. Így külön-külön is fennállnak az

$$\left. \begin{aligned} U^\sigma &= v_u \cdot U \\ \dots\dots\dots \\ X_k^\sigma &= v_k \cdot X_k \end{aligned} \right\}$$

kapcsolatok; ezek felhasználásával a (10) egyenletbe a  $\sigma$ -indexű mennyiségek helyett a nem-indexeltet vezethetők be, így identikus átalakítással az

$$U^\sigma \longrightarrow U = \sum_{(k)} y_k \frac{v_k}{v_u} X_k$$

kapható, amelyet (5)-ből kivonva

$$U - U = 0 = \sum_{(k)} y_k \left(1 - \frac{v_k}{v_u}\right) \cdot X_k$$

zérus-vektor adódik, vagyis a lineárisan független  $\{X_1, \dots, X_k\}$  vektorok együtthatói szimultán eltűnnek, azaz

$$v_u = v_k = v,$$

másként, a (10) egyenlet az (5) egyenlet egy  $v$ -számszorosa. Az  $\sigma$ -indexű — tradicionális ok miatt: többlet — mennyiségek tehát egy speciális affin transzformációval: hasonlósági transzformáltakként vezethetők be:

$$X \longrightarrow X^{\sigma} = v \cdot X, \quad (11)$$

erre a leképezésre — ez a (10) izomorfijának oka — a termodinamika egyenletei kovariánsak. Ez azt jelenti, hogy a többletmennyiségek valamennyi kifejezésére érvényesek ugyanazok a matematikai sajátságok, amelyek a kanonikus változókra is fennállnak: a többlet-apparátus nem különbözik a közönséges formalizmustól.

Az (5), ill. (6) szerint  $U$ , ill.  $U_{\lambda}$  az Euler-tétel értelmében az argumentumok extenzitásainak homogén lineáris függvényei, hiszen pl. az (5) esetben közvetlenül teljesül az

$$U(v \cdot X_1, \dots, v \cdot X_k) = \sum_{(k)} y_k(v X_k) = v \sum y_k \cdot X_k = v \cdot U$$

kapcsolat, ez azonban a (10)–(11) egyenletek szerint éppen azt jelenti, hogy

$$U^{\sigma} = U(v \cdot X_1 = X_1^{\sigma}, \dots, X_k^{\sigma}) = \sum_{(k)} y_k \cdot X_k^{\sigma},$$

vagyis a többletmennyiségek egzisztenciája épp a homogén linearitásban manifestálódik!

### A többlet-extenzitások reprezentációi

A  $v$  hasonlósági tényező (8), (9), (10), (11) alapján

$$v = 1 - \frac{\sum_{(\psi)} v^{\psi} X}{X} = \frac{\sum_{(\psi)} (1 - v^{\psi}) \cdot X^{\psi}}{X},$$

nagysága rögzített alaprendszer (vagyis megadott  $X$  értékek) esetén csakis a  $v^{\psi}$ -k, ill. az  $(1 - v^{\psi})$ -k megválasztásától függ. Egy, az előbbtől eltérő választás mellett  $v \longrightarrow \bar{v}$ , az ehhez rendelt újabb többlet az előzővel (11) alapján a

$$\bar{X}^{\sigma} = (\bar{v}/v) \cdot X^{\sigma} \quad (12)$$

viszonyban van. Mivel létezik olyan  $\tilde{v}^{\psi}$  szám, amelyre

$$v^{\psi} - \bar{v}^{\psi} = 1 - \tilde{v}^{\psi},$$

az előbbi értelmezés alapján

$$\overline{X^\sigma} - X^\sigma = \sum_{(\psi)} (v^\psi - \overline{v^\psi}) \cdot X^\psi = \frac{\sum (1 - \widetilde{v^\psi}) \cdot X^\psi}{X} \quad X = \widetilde{v} X = \widetilde{X^\sigma} \quad (13)$$

a  $v$  hasonlósági tényezővel képzett újabb többlet. A (12) és (13) azt fejezi ki, hogy az azonos alaprendszerhez tartozó különféle többletek egyrészt arányosak, másrészt egymásból skálaeltolás révén kaphatók, ill. — mivel az eltolás mértékének megfeleltethető egy harmadik többlet — bármely többlet megadható két másik többlet összegeként is: az átszámíthatóság miatt az alaprendszert egyetlen többlet is kielégítően leírja.

A (11) egyenlet alapján a  $v$  ismeretében az alap-, ill. a többlet-extendizások egymásból kölcsönösen előállíthatók: ezzel a vázolt formalizmus — legalább elvi — módszert kínál a tényleges felületi mennyiségek számítására.\* A  $v^\psi$  mennyiségek alkalmas választásával valamennyi ( $\infty$  számosságú) többlet-mennyiség előállítható. Megjegyzendő, a  $v^S = 0$  kritérium következményeként az ún. "felületi tag" a többlet-összefüggésekben is a felszíni területet, nem pedig ennek egy "alkalmas" többletét tartalmazza változóként /7/. Ezzel összhangban pl. az adszorpciók a (kétszeresen határozatlan)

$$n_i^\sigma = (1 - v^\alpha) \cdot n_i^\alpha + (1 - v^\beta) \cdot n_i^\beta + n_i^S$$

mennyiségből származtathatók le.

### Az eredmények értelmezése

A többletmennyiségek vázolt formalizmusa a kanonikus termodinamika — két érintkező fázis esetére — általánosított alakja. Értelmszerűen tartalmazza tehát az utóbbit is (ekkor  $v^\psi = 0$ ). A (8) típusú mennyiségek három-paraméteres sokaságot képeznek és az alaprendszer extenzív mennyiségeiből hasonlósági transzformációval képezhetők. Ez biztosítja a többlet-apparátus operabilitását is: az elmélet összefüggései — jelölésváltoztatástól eltekintve — megegyeznek a kanonikus formalizmus keretei közt kaphatókkal.

A többlet-mennyiségek — előzőekben bemutatott — "képzése" valójában a rendszer térfogatviszonyaihoz fűződik. Mivel valamennyi extenzitás megadható

\*A hasonlósági paraméter meghatározása körültekintést igényel, ha a többlet-extendizék száma kisebb, mint a kanonikus mennyiségeké!

a rendszer  $V$  térfogatára vonatkoztatott  $\bar{\rho}$  átlagérték segítségével

$$X = \bar{\rho} \cdot V,$$

ezért a (11) felhasználásával

$$X^G = v(\bar{\rho} \cdot V) = \bar{\rho}(v \cdot V)$$

másként, az alap- és a többlet-rendszer egymáshoz képest csak abban különbözik, hogy az egyensúly más-más "térfogatokkal" fogalmazódik meg (ez a következtetés valójában nem meglepő, hiszen ha a "többletképzés" — mint művelet — nemcsak a térfogatokra "hatna", akkor — a sűrűség-eloszlások esetleges változása miatt — maga az egyensúlyi állapot is eltolódna).

A többletmennyiségek vázolt értelmezése jellegénél fogva ún. "algebrai" eljárás, formailag mégis igazodik -- 1. a (9) egyenleteket -- a szokásos tárgyalásmóddhoz: nem szükségszerű azonban a (9)-beli szorzótényezőket  $(1 - v^\psi)$  alakúnak választani: ilyen esetben azonban a leszármaztatott összefüggések kétségkívül azt sugallják, a "többlet" rendszer az alaprendszer és egy "vonatkoztatási" rendszer extenzitásainak különbségét tartalmazza. Mivel azonban a  $v$  mennyiség -- alkalmanként -- akár negatív is lehet (negatív térfogatú "reális" rendszer pedig nem létezik), az analógia semmiképp nem teljes, sőt -- épp ezért -- félrevezető lehet: a többletmennyiségek ilyen fajta interpretációja, csakúgy mint a "szemléletesség", az ehhez kapcsolódó fogalmak (pl. a Gibbs-féle választófelszín(ek) stb.), vagy a heurisztikailag amúgy is korlátozottabb jelentőségű "geometriai módszer" stb. egyébként is feleslegesek, mivel az előzőkben javasolt, eleve kevesebb megszorítást érvényesítő kapcsolatokból az egzakt többlet-összefüggések amúgy is mind előállíthatók! A (10) egyenlet alapján világossá válik: az alap- (azaz: leírandó) rendszer vonatkozásában a többletek nem rendelkeznek semmiféle információ-többlettel a kanonikus mennyiségekhez képest. Mindössze arról van szó, hogy előbbiek -- mivel szoros kapcsolatban vannak a fázishatárreteg lokális mennyiségeivel, ill. esetenként mérés technikailag is könnyen hozzáférhetők -- jobban idomulnak a (felületi) problémák természetéhez a kanonikus mennyiségeknél. A deskripció szempontjából a kétféle formalizmus -- paradox módon -- azonos heurisztikai erejű, egyenértékű apparátust jelent.



## Összefoglalás

A határfelületi többletek egy deduktív, háromparaméteres mennyiség speciális értékei; az ezeket tartalmazó összefüggések az ún. alaprendszer termosztatikai egyenleteinek hasonlósági transzformáltjai, így az általánosított többlet-elmélet is a kanonikus elmélet egy lehetséges bővítése.

## Summary

All the excess surface quantities can be expressed as a special value of a three-parameter generalized quantity. The generalized excess quantities of the thermostatic equations are coupled, with the relations of basic system by "transformation similitude".

## Irodalom

1. Gibbs, J. W.: Collected Works, Vol. 1.; Dover, New York, 1961.
2. Goodrich, F. C.: Trans.Faraday Soc. 64, 3403 (1968).  
Rusanov, A. I.: Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen. Akademie, Berlin, 1978.  
Defay, R., Prigogine, I., Bellemans, S., Everett, D. H.: Surface Tension and Adsorption. Longmans, London, 1966.  
Hansen, R. S.: J. Phys. Chem. 66, 410 (1962).  
Everett, D. H.: Pure. Appl. Chem. 53, 2181 (1981); Reporting Data on Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface, IUPAC Commission Meeting in Copenhagen, 1985.  
Motomura, K. J.: J. Colloid-Interface Sci. 64, 348 (1978); 110, 294 (1986).  
Good, R. J.: Colloid-Interface Sci. 85, 128 (1982); 85, 141 (1982); 110, 298 (1986).  
Bien-Vogelsang, U., Findenegg, G. H.: Colloids Surfaces 21, 469 (1986).  
Schay G., Nagy L. G., in: "A kémia legújabb eredményei", 18. köt. Szerk.: Csákvári B. Akadémiai, Budapest, 1974.  
Schay, G.: Pure Appl. Chem. 48, 393 (1976).  
Király, Z., Dékány, I.: Colloid Polymer Sci. 266, 663 (1989); 268, 687 (1990).
3. Fényes I.: Termosztatika és termodinamika. Műszaki, Budapest, 1968.
4. Gelfand, I. M.: Előadások a lineáris algebráról. Akadémiai, Budapest, 1955.
5. Pászli, I.: Generalization of the Thermostatics of Surface Excess Quantities. Előadás, 5. Kolloidkémiai Konferencia, Balatonfüred, 1988. Abstr. p. 295.
6. Beke M.: Differenciál- és integrálszámítás. Franklin, Budapest, 1916. II. P. 118.: Gyarmati I.: Nem-egyensúlyi termodinamika. Műszaki, Budapest, 1967, p. 147.  
Suták J.: A differenciálegyenletek elmélete. Stephaneum, Budapest, 1906, p. 224.
7. Pászli, I.: Thermodynamics of Surface Excess and the Deformation Theory of Continuous Media. Poszter, 11th European Conf. "Chemistry of Interfaces", Berlin—Strausberg, 23—28. April, 1990.

## EGYKOMPONENSŰ GŐZÖK ADSZORPCIÓJA ÉS A BÁZIS-IZOTERMA

PÁSZLI ISTVÁN

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék,  
1117 Budapest, Pázmány P. sétány 2.)

### Bevezetés

A gőzadszorpció fenomenológiai elméletének lényeges kérdései fűződnek az izotermák tipizálásához. Mégsem kapott kellő hangsúlyt az eddigiek során a probléma: melyek azok az individuális fázisváltozók, amelyek a priori meghatározzák a kölcsönhatás kollektív produktumaként (természetszerűleg) a posteriori megjelenő izoterma menetét, módot adva ezzel az előrejelzésekre.

A megoldás szempontjából — alkalmas változórendszere miatt — kézenfekvőnek tűnik az ún. paraméteres tárgyalásmód /1/. Ez a módszer a hasonlóság-elméleten (l. pl. /2/) alapszik; és egy transzformáció alkalmazását jelenti: a kapillaritás összefüggéseiben a kollektív változók (pl. az  $\alpha$  és  $\beta$  fázisok  $\gamma_{\alpha\beta}$  felületi feszültsége stb.) a fázisok kölcsönhatási járulékát kifejező  $x_\alpha, x_\beta$  individuális változókkal (ún. paraméterekkel) adhatók meg, a

$$\gamma_{\alpha\beta} = x_\alpha \cdot x_\beta \quad (1)$$

leképezés (egyben: mérési utasítás) alapján. Az alkalmazhatóság feltétele az, hogy a kollektív változó teljes értelmezési tartományában csak pozitív értékeket vegyen fel ( $\gamma_{\alpha\beta}$  és  $x_\alpha$ , ill.  $x_\beta$  ugyanahhoz az állapothoz tartozik). Ha egy (egyben: mérési utasítás) alapján, az alkalmazhatóság feltétele az, hogy a kollektív változó teljes értelmezési tartományában csak pozitív értékeket vegyen fel ( $\gamma_{\alpha\beta}$  és  $x_\alpha$ , ill.  $x_\beta$  ugyanahhoz az állapothoz tartozik). Ha egy egyensúlyban a tömbfázis állapota és kémiai-anyagi minősége rögzül, a fázis egészéhez (a szomszédos fázisoktól független, kísérleti adatokból meghatározható) megadott értékű paraméter tartozik.

## A film-nyomás, az adszorpció és a paraméterek kapcsolata

A Bangham—Razouk egyenlet /3/ az adszorpciós egyensúlyt adott  $p_r$  relatív gőznyomás mellett jellemző, a szorbens tömegegységére vonatkoztatott  $\pi_m^{SV}$  film-nyomás, az  $n_V^{\sigma/S/}$  Gibbs-féle adszorpció, és a szilárd/vákuum ( $\gamma^{So}$ ), ill. szilárd/gőz ( $\gamma^{SV}$ ) felületi feszültség kapcsolatát rögzíti

$$\pi_m^{SV}(p_r) = \begin{cases} RT \int_0^{p_r} \frac{n_V^{\sigma/S/}(p_r)}{p_r} dp_r \\ a_s \cdot (\gamma^{So} - \gamma^{SV}) \end{cases} \quad (2)$$

( $R$  az egyetemes gázállandó,  $T$  az abszolút hőmérséklet,  $a_s$  pedig a szorbens fajlagos felülete). A második egyenlet paraméteres reprezentációban az ún. reverzalitás-elv (l. /4/) figyelembevételével a

$$\pi_m^{SV} = \begin{cases} a_s x_S (x_V - x_0) \\ a_s x_V (x_S - x_0) \end{cases} \quad (3)$$

alternatív kifejezésekkel adható meg. A (2) és (3) egyenletekből  $p_r$  szerinti differenciálással

$$\frac{p_r}{RT} \left[ \frac{\partial}{\partial p_r} x_V(p_r) \right] = \begin{cases} n_V^{\sigma/S/} / (a_s x_S) \\ n_V^{\sigma/S/} / a_s (x_S - x_0) \end{cases} = \Gamma_V^0(p_r) \quad (4)$$

kapható; a differenciálhányados — a paraméterek értelmezésével összhangban — kizárólag a gőz tömbfázis fizikai állapotától és kémiai-anyagi minőségétől függ. Ez azt jelenti, hogy adott  $p_r$  relatív nyomásnál a  $\Gamma_V^0(p_r)$  függvényhez is egy adott, csak a gőztől függő érték tartozik (tehát a  $\{\}$ -zárrójeles kifejezésekben a szilárd fázistól való függés eliminálódik). Ennek az a meglepő következménye, hogy

$$x_0 = 0, \quad (5)$$

egyébként ugyanarra a gőzre (2) és (3) nem lenne szimultán érvényes. A (2), (3), (4) és (5) felhasználásával

$$n_V^{\sigma/S/}(p_r) = (a_S x_S) \cdot \Gamma_V^0(p_r), \quad (6)$$

$$\pi_m^{SV}(p_r) = (a_S x_S) \cdot x_V(p_r), \quad (7)$$

ill. a két utóbbi egyenletből valamennyi relatív gőznyomásnál:

$$(n_V^{\sigma/S/}/\pi_m^{SV}) = (\Gamma_V^0/x_V) = f(p_r) \quad (8)$$

áll fenn.

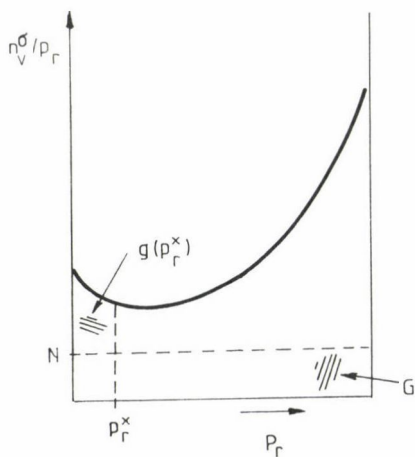
### Kísérleti módszerek és eredmények

A (6) és (7) egyenletek érvényessége vizsgálatához csupán kísérletileg felvett izotermákra van szükség. Ezekből megszerkeszthető a

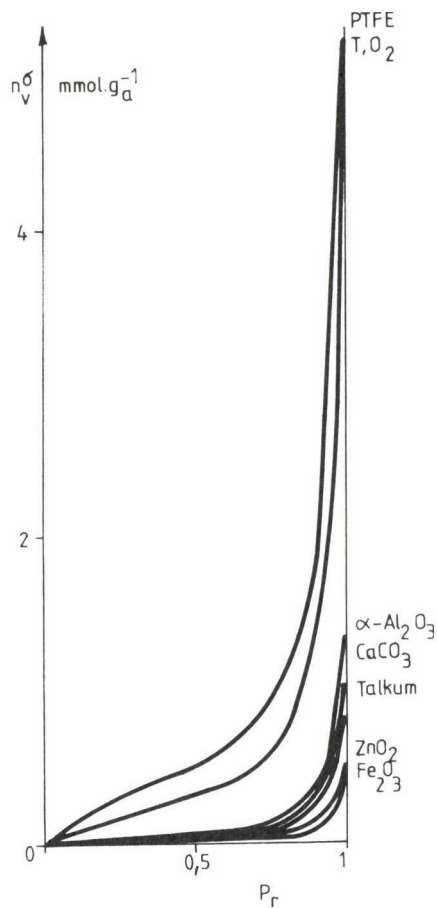
$$g'(p_r) = n_V^{\sigma/S/}(p_r)/p_r$$

(2) alatti integrandusz; a kiértékeléshez szükséges adatok az 1. ábra figyelembevételével az alábbi képletekkel számíthatók:

$$x_V(p_r) = x_V^0 [\bar{g}(p_r)/g(1)],$$



1. ábra



2. ábra

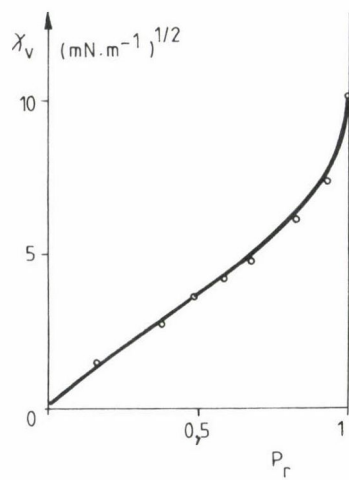
( $x_V^0$  a gőzfázis paramétere  $p_r = 1$  állapotban, meghatározására l. /1/,  $g(p_r)$ , ill.  $g(1)$  a  $p_r$ , ill. egységnyi gőznyomáshoz tartozó görbe alatti terület). A film-nyomás SI egységeiben:

$$\pi_m^{SV}(p_r) = 2,4776 \cdot 10^3 \{ \mathcal{N} \} [g(p_r)/G],$$

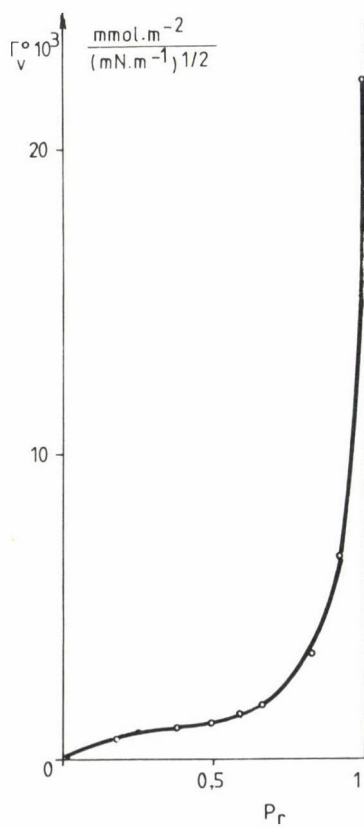
( $G$  az  $\mathcal{N}$  ordinátájú egyenes alatti terület), ill. ha  $\pi_m^{SV}$  a  $p_r = 1$  állapotbeli film-nyomás, akkor

$$\Gamma_V^0(p_r) = x_V^0 \left[ n_V^\sigma [S] / p_r \right] / \pi_m^{SV},$$





3. ábra



4. ábra

végül

$$(a_s \cdot x_s) = \left[ n_V^0 [s] (p_r) / \Gamma_V^0 (p_r) \right] .$$

A 2. ábra a van Bemmelen (ún. exszikkátoros) módszerrel (l. pl. /5/ felvett vízgőz-izotermákat tartalmaz.

Mivel az értelmezés alapján a  $x_V(p_r)$  és a  $\Gamma_V^0(p_r)$  mennyiségek adott  $p_r$  relatív nyomáshoz tartozó értékei is kizárólag a gőzfázis adataitól függenek, nyilvánvaló, hogy a különböző szilárd fázisok izotermáiból számított értékeknek ugyanarra a görbére kell esniük. Ez a követelmény — viszonylag csekély szórással — jól teljesül kicsiny BET-felületű szilárd fázisokra: a 3. ábra a vízgőz  $x_V(p_r)$  vs  $p_r$ , a 4. ábra vízgőz  $\Gamma_V^0(p_r)$  vs  $p_r$  számított görbéjét tartalmazza. Megjegyzendő, a  $p_r \sim 1$  tartományban a nagyobb BET-felületű szorbensek izotermája az abszcissza felé "hajlik" (l. pl. a IV. típusú izoterma); ez a pórusokra, ezzel pedig a szilárd felszín geometriájára vezethető vissza. Ebben a tartományban egyébként a mért értékek szórása is nagyobb a kisebb nyomású tartományokéhoz képest.

### Az eredmények értékelése

A (6) és (7) egyenlet algebrailag azt fejezi ki, hogy az adszorpciós izotermák, ill. a film-nyomás görbék is egy-egy alapgörbe, a  $\Gamma_V^0(p_r)$  vs.  $p_r$  ún. bázis-izoterma, ill. a  $x_V(p_r)$  vs.  $p_r$  görbének az  $(a_s \cdot x_s)$  hasonlósági tényezővel képzett hasonlósági transzformáltjai. A két összefüggés fizikai tartalma szerint tehát egy adott gőzhöz tartozó izotermák, ill. film-nyomás görbék alakja a gőzfázistól függ, egymás közt külön-külön csak a szilárd fázis minősége által meghatározott mértékben, a nyújtás (ill. zsugorítás) arányában különböznek. Az izoterma-típusok létezése tehát — az eddigiek alapján úgy tűnik — a gőzfázis sajátásaival áll kapcsolatban. Ez az értékelés azonban csak akkor lenne teljesen helytálló, ha a (6) és (7) ún. affinitási feltételekben az  $(a_s \cdot x_s)$  mennyiség csakis a szilárd fázis felszíni geometriájára jellemző fajlagos felületet tartalmazná. A különböző molekulaméretű gőzökkel végzett vizsgálatok arra engednek következtetni, hogy nagyobb BET-felületek esetén az effektív fajlagos felület a gőzmolekula méretének is függvénye. Ez a tény csak részben értelmezhető a paraméteres elmélet alapján és — általánosságban — a felszín fraktál jellegével áll kapcsolatban. Az ennek nagyságával arányos  $(a_s \cdot x_s)$  értékek azonban (6) vagy (7) alapján is, ill. —  $x_s$  peremszögek alapján számított értékéből /4/ — az aktuális,  $a_s$

fajlagos felület is meghatározható. Belátható viszont, hogy a (8)-cal definiált  $f(p_r)$  független az  $a_s$  értékétől.

A paraméteres elmélet — ill. az (1) alkalmazása révén: módszer — különösen olyan folyamatok, ill. egyensúlyok leírásában hasznos, amelyekben a tömbfázis(ok) állapota — mint jelen esetben a szilárd komponensé — nem változik: módot adva ezzel a komponensek ismeretében az izoterma-típus a priori előrejelzésére.

### Összefoglalás

A paraméteres elmélet alapján egy adott gőz különböző adszorbensekhez tartozó izotermái — kísérletileg is igazolhatóan — affin görbék; az alakot a gőz kémiai-anyagi minősége, a nagytartás mértékét pedig a szilárd fázis határozza meg.

### Summary

On the basis of parametric theory of physical quantities it is possible to prove that the adsorption isotherms of an individual vapour as well as the film-pressure curve are affine curves of an basic curve. The shape of each curve is determined by the vapour phase, the magnitude is controlled by the solid phase. From these data the area of fractal surface can also be evaluated.

### Irodalom

1. Pászli, I.: Z. phys. Chem., Leipzig, 267, 433 (1986) 3.
2. Wallot, J.: Grössengleichungen, Einheiten und Dimensionen, J. A. Bart, Leipzig, 1953.  
Buckingham, E.: Phys. Rev (2) 4, 345 (1914).  
Ehrenfest-Afanassjew, I.: Math. Ann. 77, 259 (1916).  
Szűcs E.: Hasonlóság és modell. Műszaki, Budapest, 1972.
3. Bangham, D. M., Razouk, R. I.: Trans. Faraday Soc. 33, 1459 (1957).
4. Pászli, I.: On the reversality effect in wetting phenomena. Előadás. VIth Int. Conf. on Surface Active Substances, Bad Stuer, 1985. Abstr. of Lect., p. 62., Proc. of Lect. p. 363.
5. Rohrsetzer S. (szerk.): Kolloidkémiai laboratóriumi gyakorlatok. Kézirat. Tankönyvkiadó, Budapest, 1989. p. 34.



KAPILLÁRIS KONDENZÁCIÓRA VONATKOZÓ SZÁMÍTÁSOK MONODISZPERZ  
GÖMBHALMAZOKBAN

BÁN SÁNDOR, HEGYI LÁSZLÓ

(Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék,  
Budapest 112, Pf. 32. H-1518)

**Bevezetés és célkitűzés**

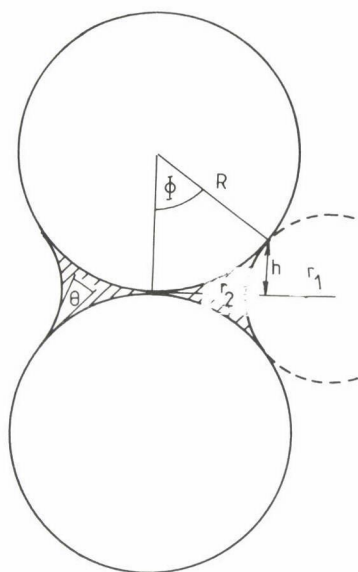
Gőzöknek porokon történő adszorpciójakor az adszorpcióval párhuzamosan gyakran jelentős mértékű kapilláris kondenzáció is végbemegy. Erre utal pl. az a tény, hogy ismert méretű üveggyöngyökön széntetraklorid, propanol, ill. víz gőzének adszorpcióját vizsgálva a telítettséghez közeli nyomásoknál, "adszorbeált mennyiségként" a monomolekuláris kapacitás százszorosát, ezerszeresét is mértük.

A kapilláris kondenzáció bekövetkezésének jól ismert feltétele az, hogy a gőzfázis oldaláról homorú folyadékfelszín alakuljon ki, mely felett kisebb a gőznyomás a sík felszín felettinél. Jelen cikkünkben az azonos méretű szilárd gömbök között kialakuló, ún. kapilláris gyűrűk formájában megvalósuló kapilláris kondenzációval foglalkozunk. Számításainkkal azt vizsgáljuk, hogy gömbökből felépült adott szerkezetű halmazok esetén hogyan változik a pórus-térben kondenzált folyadék összes térfogata a megkötődő gőz relatív gőznyomásának függvényében különböző gömbsugarak, illetve különböző nedvesedési viszonyok esetében. Az eredmények összehasonlíthatósága érdekében mindig akkora halmazmennyiséget vizsgálunk, melyben az összes gömb térfogata  $1 \text{ m}^3$ .

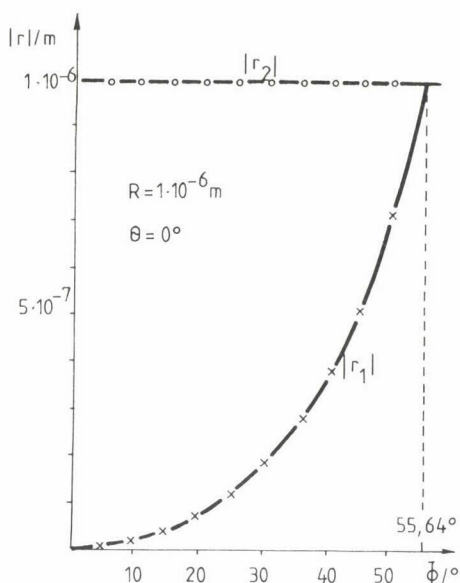
**A kapilláris gyűrű**

Az 1. ábrán látható kapilláris gyűrű -- ha a szilárd gömb nedvesíthetősége mindenütt azonos -- egy tengelyszimmetrikus alakzat. Jellemző paraméterei, úgymint a gyűrű térfogata ( $V$ ), a folyadék-gőz-határfelület két főgörbületi sugara ( $r_1$  és  $r_2$ ), valamint ugyanezen felület felszínének nagysága Laplace első tétele [1] alapján számíthatók. Az ábrán feltüntetett esetben a két főgörbületi sugár előjele ellentétes, hiszen a szimmetriatengely és a





1. ábra. Két azonos méretű szilárd gömb közötti kapilláris gyűrű



2. ábra. A főgörbületi sugarak abszolút értéke mint a betöltési szög függvénye a szilárd, a folyadék és a gőz fázis találkozásánál

felszín vizsgált pontjához tartozó normális által meghatározott síkban (a lap síkja) lévő normálmetszet (görbületi sugara  $r_1$ ) a gőztér felől homorú, míg a normálist magába foglaló és az előbbi síkra merőleges síkban lévő normálmetszet (görbületi sugara  $r_2$ ) a gőztér felől domború. Az ismert, hogy tengelyszimmetrikus felszíneknél a főgörbületi sugarak a szóban forgó síkokban vannak, és a normálmetszetek simulóköreinek sugarai. Megjegyezzük, hogy nagy peremszögeknél ( $\theta$ ) és nagy betöltési szögeknél ( $\phi$ ) mindkét normálmetszet lehet a gőzfázis oldaláról domború. Természetesen kapilláris kondenzáció ilyen esetben nincs.

A felület görbületét a főgörbületi sugarak reciprokanak előjeles összege adja. Az 1. ábrán feltüntetett kapilláris gyűrű szabad felszíne akkor lesz a gőztér felől homorú, ha  $r_1 < r_2$ , azaz a szimmetriatengelyt is magába foglaló síkban lévő metszet a görbültebb.

A számításainkhoz szükséges adatokat, a gyűrűtérfogatot és a szabad felület görbületét ( $J$ ) mi J. C. Melrose és G. C. Wallik cikkéből [2] vettük. Ők a gyűrű szabad felszínét nodoid alakúnak tekintették, ami akkor megengedhető, ha a felület görbülete állandó. Ez Laplace első tétele alapján akkor igaz, ha a gravitációs tér hatása elhanyagolható. Mivel számításaink-

ban az alkalmazott gömbsugaraknál a teljes gyűrűmagasságban a hidrosztatikai nyomás önmagában is nagyon kicsi -- általában kisebb, mint 0,1 Pa --, és ez a később tárgyalandó  $\theta_{krit}$  értékekhez nagyon közel lévő betöltési szögektől eltekintve több nagyságrenddel kisebb a kapilláris nyomásnál, az elhanyagolás megengedhető, az adatok elegendően pontosak. A gravitációs tér hatásának elhanyagolása nélküli V és J értékek természetesen Laplace első tétele -- mely matematikailag egy másodrendű parciális differenciálegyenlet /3/ -- numerikus megoldásával is megkaphatók, de mivel pontos irodalmi adatok léteznek, így ez az eljárás esetünkben felesleges.

J. C. Melrose és G. C. Wallik cikkében az adatok különböző  $\phi$  és különböző  $\theta$  értékeknél redukált formában  $J.R/2$ , ill.  $100.V/R^3$  vannak feltüntetve, ahol R a gömbök sugara. Ezen irodalmi adatokból számolt értékekkel szerkesztettük a 2. ábrát, melyben a főgörbületi sugarakat mint a betöltési szög függvényét láthatjuk a háromfázisú határénél. Jól mutatja ez az ábra, hogy  $0^\circ$ -os peremszögnél a két főgörbületi sugár abszolút értéke  $55,64^\circ$ -os betöltési szögnél egyenlővé válik, és mivel ellentétes előjelűek, ezen betöltési szögnél a felület görbülete zérus. Kapilláris kondenzáció csak ennél a kritikus betöltési szögnél kisebb  $\phi$  értékeknél várható.  $20^\circ$ -os peremszögnél  $\phi_{krit} = 44,77^\circ$ ,  $40^\circ$ -os peremszögnél pedig  $32,68^\circ$ . A  $\phi_{krit}$ -nál nagyobb betöltési szögeknél a felszín a gőztér felől domború, tehát nincs kapilláris kondenzáció, sőt ha ilyen betöltöttségű gyűrűk valami módon létrejönnek, a gyűrűfolyadék bizonyos mennyiségének elpárolgása várható.

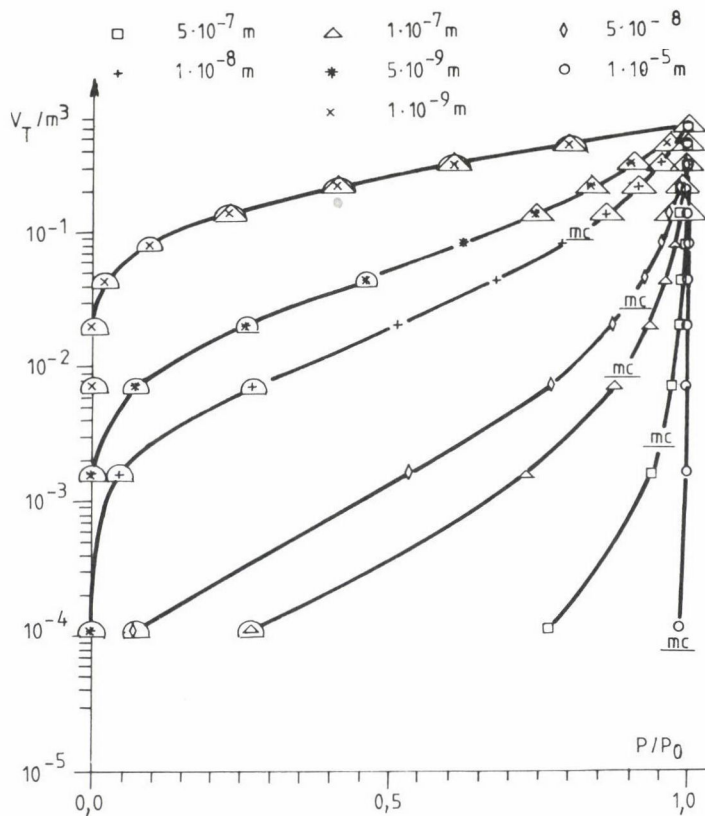
### Számítások, eredmények és értékelés

Az irodalomból vett /2/ redukált gyűrűadatokat felhasználva mi azt számoltuk, hogy  $1\text{ m}^3$  össztérfogatú szilárd gömböt tartalmazó halmazban, külön-

#### 1. táblázat

$1\text{ m}^3$  össztérfogatú gömbök halmazában lévő kapilláris gyűrűk térfogata (V) különböző gömbsugaraknál, ha  $\theta = 0^\circ$

$\phi (^\circ)$	J.R/2	100.V/R <sup>3</sup>	V(m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )		
			R = 10 $\mu\text{m}$	R = 0,1 $\mu\text{m}$	R = 1 nm
5,00	126,229	0,008	0,0001	0,0001	0,0001
10,00	29,983	0,112	0,0016	0,0016	0,0016
15,00	12,485	0,502	0,0072	0,0072	0,0072
20,00	6,467	1,413	0,0202	0,0202	0,0202
25,00	3,729	3,089	0,0443	0,0443	0,0443
35,00	1,399	9,699	0,1389	0,1389	0,1389
45,00	0,472	22,177	0,3177	0,3177	0,3177
55,64	0,000	43,979	0,6299	0,6299	0,6299

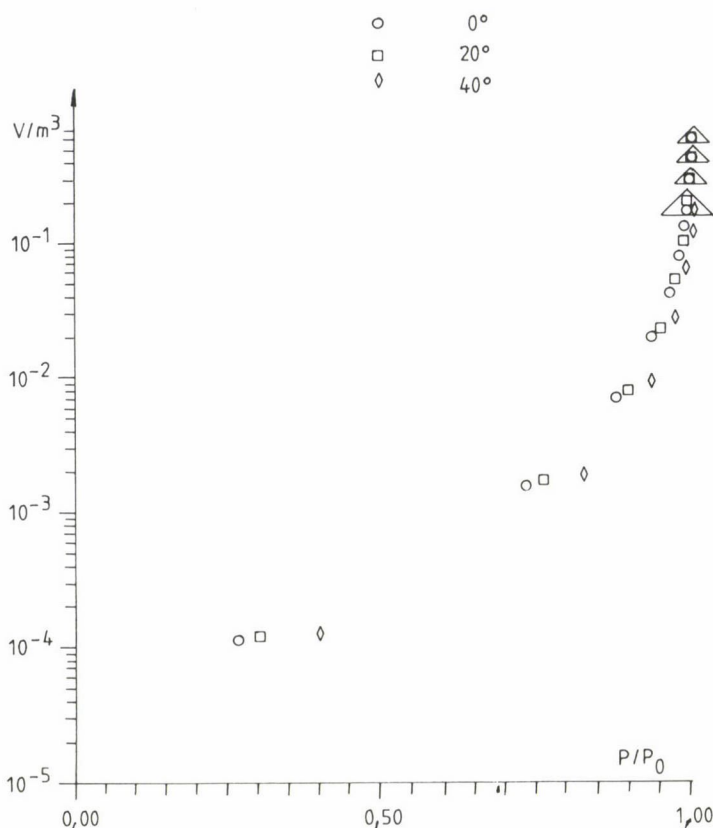


3. ábra. Az  $1 \text{ m}^3$  össztérfogatú gömbök halmazában kapilláris gyűrűk formájában kondenzált víz térfogata a relatív vízgőznyomás függvényében a jelölt gömbsugaraknál. Peremszög:  $0^\circ$

bőző betöltési szögeknél mekkora a kondenzált folyadék össztérfogata ( $V_T$ ), ha a gömbök 12-es koordinációját tételezzük fel, azaz minden gömbhöz 6 gyűrűt rendelünk. A számításokat elvégeztük különböző gömbsugaraknál és különböző peremszögeknél. A különböző betöltési szögekhez relatív nyomásokat rendeltünk, konkrét gőzt esetünkben vizet feltételezve, annak alapján, hogy adott  $\Phi$ -hez és  $\Theta$ -hoz adott görbület, ehhez viszont adott folyadék esetén a Kelvin egyenlet alapján adott relatív gőznyomás tartozik. Eredményeinkből az 1. táblázatban és a 3. és 4. ábrában emelünk ki néhányat, melyek megalapozzák és egyben demonstrálják következtetéseinket.

Eredményeinkből az alábbi következtetéseket vonjuk le:

1. Állandó  $\Theta$  és  $\Phi$  esetén  $V_T$  független az  $R$ -től (1. 1. táblázat).



4. ábra. Az  $1 \text{ m}^3$  össztérfogatú gömbök halmazában kapilláris gyűrűk formájában kondenzálódott víz térfogata a relatív vízgőznyomás függvényében a jelölt premszögeknél. Gömbsugár:  $10^{-7} \text{ m}$



2. Adott  $p/p_0$ -nál  $V_T$  nő az  $R$  csökkenésével, illetve adott  $V_T$ -t kisebb  $R$ -nél már kisebb  $p/p_0$ -nál el lehet érni,  $\theta$  állandó értékénél (1. 3. ábra).

3. Állandó  $R$  és  $\Phi$ -nél  $V_T$  nő a  $\theta$  növekedésével, illetve állandó  $R$ -nél adott  $V_T$ -t nagyobb  $\theta$ -nál csak nagyobb  $p/p_0$ -nál lehet elérni (1. 4. ábra).

4. A kondenzációval megkötött folyadékmennyiség és az  $mc$ -vel jelölt monomolekulás kapacitás között több nagyságrend különbség is lehet, és ez anélkül nagyobb, minél nagyobb a gömbök sugara (1. 3. ábra).

Mint már említettük, bemutatott eredményeink a gömbök romboédes elrendezésére, tömör halmazára vonatkoznak, amikor a koordinációs szám 12. A gömbök köbös elrendezésénél, laza halmazánál a koordinációs szám és így a kapilláris gyűrűk száma is a felére csökken.

Eredményeink érvényessége, mind a kicsi, mind a nagy betöltési szögeknél korlátozott. A kis szögek irányában akkor válnak érvénytelenné adataink,

amikor a kapilláris gyűrű "h" magassága összemérhetővé válik a molekulák méretével, ezen adatokat a 3. ábrán -vel jelöltük. A nagy betöltési szögek-nél viszont az rontja el az eredményeket, hogy a gyűrűk összeérnek és a kondenzált folyadék már nem kapilláris gyűrűk alakjában van jelen. Ez a gömbök tömör halmaza esetén akkor várható, ha a  $\Phi$  nagyobb mint  $30^\circ$ , ezeket az adatokat a 3. ábrán -vel jelöltük.

Számításainkhoz, megfontolásainkhoz a matematikai kezelhetőség érdekében erősen idealizált rendszert (gömbök, tömör illeszkedés) tételeztünk fel, és még ezen idealizált rendszerre vonatkozó eredményeink is korlátozottak. Azt is tudjuk, hogy a valós polidiszperz, poliform részecskéket tartalmazó halmazok a feltételezetténél sokkal bonyolultabbak. Mindezek ellenére úgy gondoljuk, hogy kapott eredményeink több vonatkozásban tájékoztatást adhatnak gőzök porokon történő adszorpciójának vizsgálatakor, amikor is az adszorpció és a kondenzáció folyamata nem választható szét. Eredményeink ismeretében egyébként szinte várható a bevezetőben említett tapasztalat, hogy amikor gőzök adszorpcióját mértük üveggyöngyökön, akkor a monomolekulás kapacitásnál két, három nagyságrenddel nagyobb kötött mennyiségeket kaptunk.

### Összefoglalás

Gőzök porokon történő adszorpciójakor, az adszorpcióval párhuzamosan gyakran jelentős mértékű kondenzáció is végbemegy, ha a gőzfázis felől homorú folyadékfelszínek alakulnak ki. Cikünkben gömbökből felépült porágyon a gömbök érintkezésének környezetében, kapilláris gyűrűk formájában bekövetkező kapilláris kondenzáció mértékét határozzuk meg számításokkal, a relatív gőznyomás függvényeként. Számításainkat különböző méretű gömbökkel és különböző peremszögeknél végeztük el, vizsgálva ezáltal ezen paramétereknek a kondenzációra gyakorolt hatását.

### Summary

Capillary condensation may occur simultaneously with the adsorption of vapour on powders when concave meniscus forms from the side of vapour phase. In this article the total volume of capillary rings, which are forming in the region of the contact points between spherical solid particles, in the unit volume of solid spheres, as a function of the corresponding relative vapour pressures of the water has been calculated. The above calculations have been carried out for different particle radii and contact angles, and the effect of these parameters on the capillary condensation has been investigated.

### Irodalom

1. Ph. Frank, R. v. Mises: A mechanika és a fizika differenciál- és integrálegyenletei. Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1967), II. kötet, p. 439.
2. J. C. Melrose, G. C. Wallik: J. Phys. Chem. 71, 3676 (1967).
3. H. M. Princen, in: "E. Matijevic (ed.), Surface and Colloid Science 2". New York (1969), pp. 1–24.



NEM-ELEGYEDŐ ELEKTROLIT OLDATOK HATÁRFELÜLETÉNEK  
MATEMATIKAI MODELLEZÉSE

VINCZE ÁRPÁD<sup>1</sup>, HORVAI GYÖRGY<sup>2</sup>, F. A. M. LEERMAKERS<sup>3</sup>,  
J. M. H. M. SCHEUTJENS<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék

<sup>2</sup>Budapesti Műszaki Egyetem, Általános és Analitikai Kémia Tanszék

<sup>3</sup>Department of Physical and Colloid Chemistry, Wageningen Agricultural University,  
The Netherlands

### Bevezetés

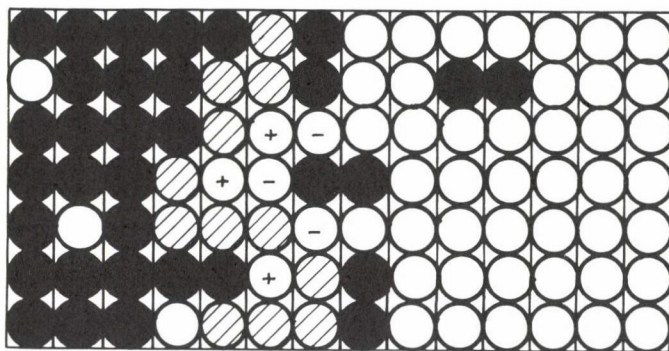
Nem elegyedő folyadékok közötti határfelület közelében, egyensúlyi körülmények között, kialakul a rendszert alkotó komponensek jellemző koncentráció profilja, ill. töltéssel rendelkező komponensek esetében egy töltéssűrűség és elektrosztatikus potenciál profil. Ezen eloszlásfüggvények elméleti úton történő meghatározása a határfelület szerkezetének és a rendszer termodinamikai tulajdonságainak jobb megértését szolgálja. Ezen munka keretében egy ilyen jellegű elméleti számítást valósítottunk meg.

### Szimuláció

Két nem elegyedő elektrolit határfelülete (IIIES) termodinamikai jellemzőinek szimulációját végeztük el a J. M. H. M. Scheutjens and G. J. Fleer /1/ által kifejlesztett és F. A. M. Leermakers, M. R. Böhmer, valamint P. Barneveld továbbfejlesztett SCFA (self-consistent mean-field theory for adsorption and/or aggregation) elméletet használva /2, 3/.

Lipofil sóknak a folyadék--folyadék határfelületre kifejtett hatását próbáltuk modellezni és számítani a folyadék--folyadék határfelületi feszültség függését a sókoncentrációtól és a lipofilitástól. Jelen munka keretében dialkil-ammonium sók hatását modelleztük 1,2-diklóretán--víz rendszer esetére.

Az SCFA elmélet statisztikus termodinamikai elmélet, amely rácsstatistikán alapul. Az 1. ábrán egy modellrács látható a rendszerben lévő komponenseknek egy lehetséges elrendeződésével.



dialkylammónium kation	$\text{Br}^-$	1,2-diklóretán	víz			
Kémiai képlet: $((\text{C}_{\text{n}}\text{H}_{2\text{n}-1})_2\text{N})^+$		$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	$\text{Br}^-$ $\text{H}_2\text{O}$			
Szegmens képlet: $(\text{A}_{\text{x}}\text{PA}_{\text{x}})^+$		$\text{S}_2$	$\text{N}^-$ $\text{W}$			
Flory—Huggins paraméterek:	S	W	A	$\text{P}^+$	$\text{N}^-$	
	S	0	3	0,05	0	3
	W		0	2	0	-8
	A			0	0	2
	$\text{P}^+$				0	0
	$\text{N}^-$					0

1. ábra. A rács sematikus képe a szegmensek egy lehetséges elrendeződésével

Azért, hogy egy inhomogén rendszerben a molekulák különböző konformációs elrendeződései megszámlálhatóak legyenek, az egyes molekulákat szegmensekre bontjuk fel, amelyeket egy modellrácsba helyezünk. Ily módon a rendszerünkben molekula szegmensekkel feltöltött rácsrészek definiálhatóak. A rendszert alkotó molekulák képletei és az ezeknek megfelelő szegmens-képletek az 1. ábrán láthatóak.

Az egyes molekula szegmenseknek, függetlenül attól, hogy milyen molekula részét képezik, azonos a térfogatuk, és pontosan egy rácshelyet foglalnak el. Különözhetnek azonban kölcsönhatási paramétereik, töltéseik és dielektromos állandóik.

Általánosan egy szegmens potenciális energiája függ a szegmens és környezete között fennálló valamennyi kölcsönhatástól. Az általunk használt

elmélet a közvetlensomszéd-kölcsönhatást, az elektrosztatikus kölcsönhatást és az ún. "hard core" kölcsönhatást veszi figyelembe.

A közvetlensomszéd-kölcsönhatást az ún. Flory–Huggins paraméterek segítségével fejezzük ki. Két szegmens közötti Flory–Huggins paraméter megadja  $kT$  egységekben azt az entalpia változást, amely akkor lép fel, ha egy adott szegmenst saját környezetéből az adott másik szegmens környezetébe vi-  
szünk át. Ezek a paraméterek rendelkezésre álló termodinamikai adatokból becsülhetők.

Az általunk vizsgált rendszerre a Flory–Huggins paraméterek becsült értékei az 1. ábrán láthatóak.

A számítások egyszerűsítése végett koncentráció gradienst csak a határfelületre merőleges irányban tételezünk fel, az egyes rácsrétegek tehát homogénnek tekinthetők és bennük az egyes szegmensek térfogattörtje a jellemző mennyiség (ez az ún. "mean field" közelítés). A szegmensek egy adott elrendeződéséhez ily módon egy adott térfogattört profil tartozik.

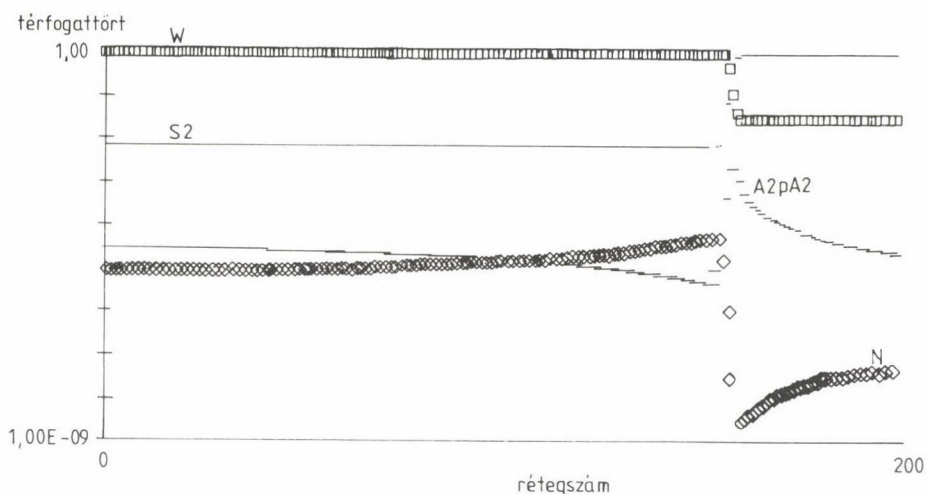
Ha töltéssel rendelkező szegmensek is vannak a rendszerben, akkor egy adott térfogattört profilból számítható az annak megfelelő töltéssűrűség eloszlás. Az egyes rétegekben jelen lévő töltéseket a rétegeket hosszában, szimmetrikusan kettészelő síkon képzeljük el. Az így létrejövő multikapacitás rendszerben az elektrosztatikus potenciált a Poisson–Boltzmann egyenlet /2/ diszkrét formája alapján számíthatjuk.

Az így definiált rendszerre felírható egy olyan egyenletrendszer, amely iteratív megoldható. Bizonyítható, hogy ez a megoldás megadja a rendszerünket leíró statisztikus függvény maximumát (amely esetünkben a nagy kanonikus partíciós függvény), ill. definíciószerűen a molekulák egyensúlyi eloszlását /1/. A statisztikus függvényből kiszámíthatjuk a rendszerünk termodinamikai jellemzőit, mint például a komponensek kémiai potenciálját, a teljes szabadenergiát, a felületi feszültséget stb.

### Eredmények, értékelés

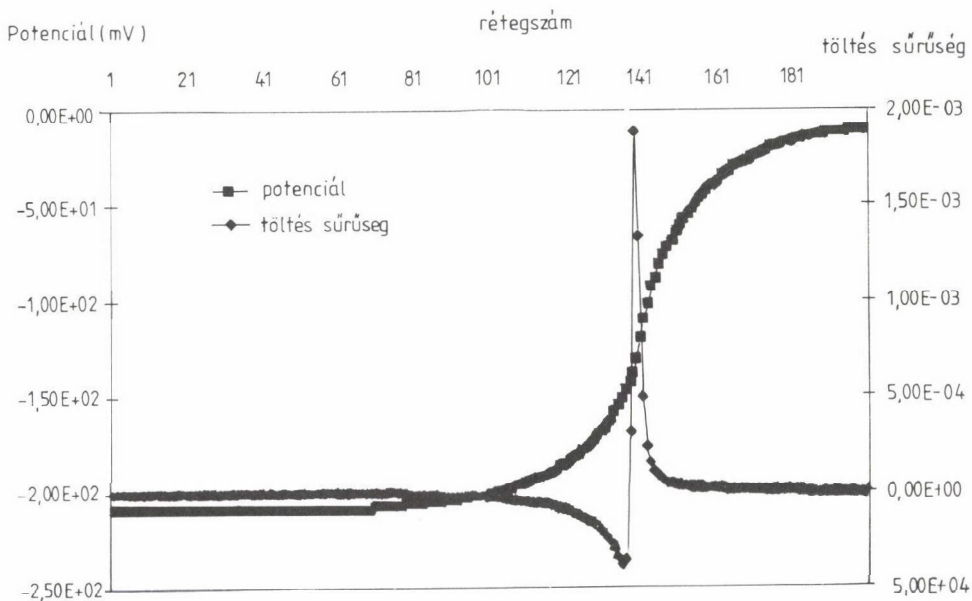
A 2. ábrán az 1,2-diklóretán–víz rendszerben az 1,2-diklóretán, a víz, a dialkil-ammónium kation és a halogenid anion térfogattört profilját láthatjuk.

Az ábrából világosan látszik, hogy a diklóretán és a víz molekulák szételegyednek, és egy éles határréteg alakul ki köztük. A kationok és az anionok pedig különböző lipofilitásuknak megfelelően megoszlanak a határfelületen. A kationok a határfelület szerves fázis felőli oldalán adszorbeá-



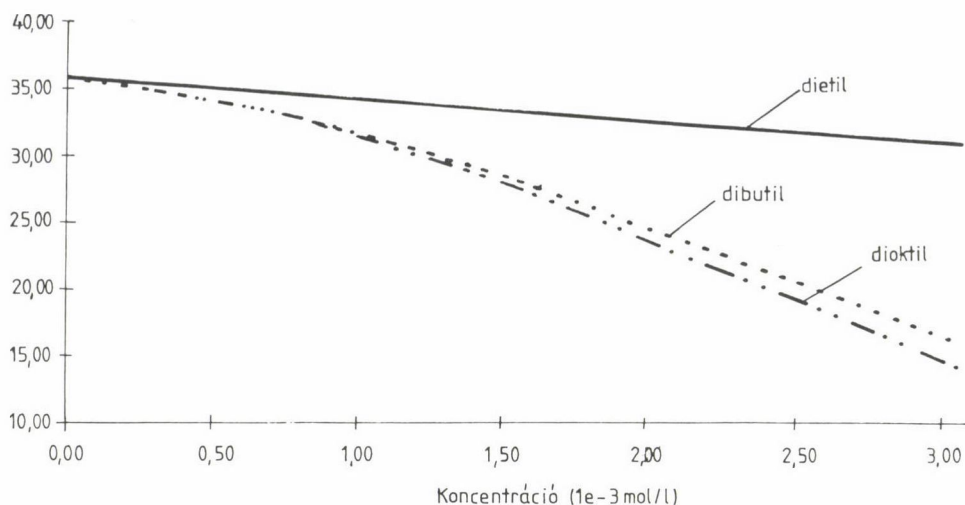
2. ábra. Jellemző térfogattörtek 1,2-diklóretán—víz rendszerben

lódnak, míg az anionok az ellentétes oldalon. Ennek megfelelően a határfe-  
lület mentén egy elektromos kettősréteg alakul ki. A megfelelő töltéssűrűség  
profil és az elektrosztatikus potenciál profil a 3. ábrán látható.



3. ábra. Töltéssűrűség és elektrosztatikus potenciál profil 1,2-diklóretán—víz  
rendszerben dietilammónium-halogenid só jelenlétében

Felületi feszültség (mN/m)



4. ábra. A folyadék—folyadék határfelületi feszültség függése a dialkilammóniumsó koncentrációjától 1,2-diklóretán—víz rendszer esetében

A folyadék—folyadék határfelületi feszültség függését a dialkilammónium só koncentrációjától a 4. ábra mutatja különböző hosszúságú alkyláncok esetére. Az ábra alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy — a fentebb említett adszorpció következtében — ezek a sók csökkentik a felületi feszültséget, és ez a hatás erősebb hosszabb alkyláncok, vagyis nagyobb lipofilitású kation esetében.

A fentiekből következik, hogy az olyan sók, amelyekben az egyik ion erősen hidofil, a másik pedig erősen lipofil, a felületaktív anyagokhoz hasonló tulajdonságokat mutatnak. Amíg egy felületaktív molekulában a hidofil és hidrofób molekularészeket kémiai kötések tartják össze, addig ebben az esetben elektrosztatikus erő az, ami a határfelület közelében összetartja a hidofil és hidrofób ionokat. Mivel az ionok az egyes fázisokban különböző mértékben oldódnak, a határfelület ellentétes oldalán helyezkednek el. Ennek az adszorpciónak felületi feszültséget csökkentő hatása van, amely az ionok jelentős lipofilitásbeli különbözősége esetén igen nagy lehet.



## Összefoglalás

Két nem elegyedő elektrolit határfelülete (ITIES) termodinamikai jellemzőinek szimulációját végeztük el a J. M. H. M. Scheutjens és G. J. Fleer /1/ által kifejlesztett és F. A. M. Leermakers, M. R. Böhmer, valamint P. Barneveld által továbbfejlesztett SCFA (self-consistent mean-field theory for adsorption and/or aggregation) elméletet használva /2, 3/.

Lipofil sóknak a folyadék–folyadék határfelületre kifejtett hatását modelleztük és számítottuk a folyadék–folyadék határfelületi feszültség függését a só koncentrációjától és az egyes ionok lipofilitásától. Jelen munka keretében dialkil-ammonium sók hatását modelleztük 1,2-diklóretán–víz rendszer esetére. Az eredményekből következik, hogy az ilyen természetű sók felületaktivitást mutatnak.

## Summary

Simulation of the thermodynamic characteristics of the interface of two immiscible electrolyte solutions (ITIES) was carried out using the self-consistent mean-field theory for adsorption and/or aggregation developed by Scheutjens and Fleer /1/. The effect of dialkyl-ammonium-halogenid salts on the interfacial tension of 1,2-dichloro-ethane–water system was calculated for different alkyl groups, hence for different amphiphilic salts.

It follows that these salts act as surfactants. In common surfactants the hydrophilic and hydrophobic moieties are connected by chemical bonds. In the present case the electrostatic forces keep the hydrophobic and hydrophilic ions, respectively, in the proximity of the interface. Due to the solubility differences they take positions on the opposite side of the interface. This adsorption has the effect of reducing the interfacial tension.

## Köszönetnyilvánítás

A szerzők szeretnék megköszönni a BME Műszer- és Méréstechnika Tanszékének és különösen Kiss Istvánnak a számításokhoz nélkülözhetetlen Sun Workstation használati jogát.

## Irodalom

1. J. M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer, *Macromolecules*, 18 (1985) 1982.
2. M. R. Böhmer, V. A. Evers, J. M. H. M. Scheutjens, *Macromolecules*, 23 (1990) 2288.
3. F. A. M. Leermakers, J. M. H. M. Scheutjens, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7417.



SZILÁRD/FOLYADÉK HATÁRFELÜLETI RÉTEGEK TERMODINAMIKAI TULAJDONSÁGAI:  
DISZPERZ RENDSZEREK STABILIZÁLÁSA BINER ELEGYEKBEN

DÉKÁNY IMRE, NAGY LAJOS GYÖRGY\*

(József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke,  
H-6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.

\*Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémia Tanszéke, 1521 Budapest, Egrý J. u. 20.)

### Bevezetés

A szilárd/folyadék határfelületen kialakuló adszorpciós réteg összetétele és a rétegre vonatkozó termodinamikai számítások, Kipling, Schay-Nagy és Everett munkáiból jól ismertek /1–5/. Biner elegyekben az adszorpciós izotermák és az immerziós nedvesedési entalpiák nagy diszperzitás-fokú kolloid részecskék felületén is jól mérhetők és akár hidrophil, akár hidrophób felületeken az adszorpciós réteg tulajdonságai termodinamikai értelemben is egzakt módon tárgyalhatók /6–10/. Ha a szilárd részecskéket folyadékkeletyben diszpergáljuk, a képződött szol vagy szuszpenzió reológiai sajátosságai is jól mérhetők és a reológiai paraméterek kapcsolatba hozhatók az S/L határfelületi tulajdonságokkal /11/. Így megállapítottuk, hogy az adszorpciós réteg szabadenergia és entalpia minimuma megfelel a diszperz rendszer maximális stabilitásának. A diszperziók optikai tulajdonságai szintén korrelációt mutatnak az adszorpcióból és nedvesedésből számított adatokkal /11–12/.

A fenti megállapításainkból kiindulva fontos összefüggések lehetnek a diszergált részecskék, a diszperziós közeg, a határfelületi réteg polarizálhatósági tulajdonságai (Hamaker-állandói) és a diszperz rendszerben a részecske–részecske (interpartikuláris) kölcsönhatásokat reprezentáló vonzási potenciálok között. A részecskék közötti vonzási potenciálok számításánál ui. az adszorpciós réteg összetétele és vastagsága alapvetően befolyásolja az interpartikuláris kölcsönhatásokat, amelyek a nedvesedés entalpiájával közvetlen kalorimetriás mérésekkel is jellemezhetők.

## Elméleti rész

### 1. Adszorpció és nedvesedés biner elegyekben

A kolloid részecske felületén a felületi erők miatt adszorpciós réteg (lioszféra) képződik, ha a szilárd szemcséket folyadékelegyekben diszpergáljuk. Az adszorpciós réteg összetétele ( $x_1^S$ ) általában eltér a kiindulási ( $x_1^0$ ) és az egyensúlyi ( $x_1$ ) összetételtől. Az adszorpciós redukált többlet  $n_1^{\sigma(n)} = n^{\sigma}(x_1^0 - x_1) = n^S(x_1^S - x_1)$  összefüggéssel határozható meg, haol  $n^S$  a határfelületi réteg anyagtartalma /1–5/.

Ha szilárd–folyadék határfelületen meghatároztuk a többletizotermát, a Gibbs-egyenlet integrált formájából számíthatjuk a felületi réteg többlet szabadenergiáját is /1–6, 11/:

$$\Delta_{21}G = - \int_{a_1=0}^{a_1} (n_1^{\sigma(n)} / x_2 a_1) da_1 \quad (1)$$

A tömbfázis aktivitása  $a_1 = f_1 x_1$  a Redlich–Kister egyenlettel számítható /12–13/.

Az S/L határfelületi nedvesedési entalpiát alapvetően szintén az adszorpciós izoterma lefutása (U- vagy S-alakú) határozza meg. Ez azt jelenti, hogy a nedvesedési entalpia izoterma  $\Delta_w H = f(x_1)$  alakja lényegében a határfelületi réteg összetétele ( $n_1^S, x_2^S$ ) által meghatározott /6, 8–10/. Az adszorpciós réteg ( $\psi_1^S$ ) és a tömbfázis ( $\psi_1$ ) összetétele közötti különbség a rétegmodell szerint biner elegyekben /8–10/:

$$\psi_1^S - \psi_1 = n_1^{\sigma(n)} V_{m,2} / V^S (x_1 + r^* x_2), \quad (2)$$

ahol  $V_{m,1}$  és  $V_{m,2}$  a moláris térfogatok,  $r^* = V_{m,2} / V_{m,1}$ ,  $V^S$  az adszorpciós réteg térfogata. Mivel a réteg vastagsága  $t^S = V^S / a^S$ , a lioszféra vastagsága adszorpciós adatokból számítható:

$$t^S = (n_1^{\sigma(n)} V_{m,2} / a^S x_1) (\psi_1 / \psi_1^S - \psi_1), \quad (3)$$

ahol  $a^S$  a részecskék fajlagos felülete. A fenti egyenlet szerint számítható rétegvastagság lehet közelítőleg független az elegy összetételétől, de lehet olyan eset is, amikor szignifikáns változást számíthatunk.

## 2. A Hamaker-állandók számítása az adszorpciós rétegben és a vonzási potenciálok

A diszperziós közeg polarizációs tulajdonságait közvetlenül a statikus dielektromos konstans határozza meg, amely a Hamaker-állandóban jut kifejezésre. Számítása a Gregory- és Tabor--Winterton-egyenlet szerint a következő /14--15/:

$$A = (27/64)h\nu_k (\epsilon_0 - 1/\epsilon_0 + 2)^2, \quad (4)$$

ahol  $A$  a Hamaker-konstans,  $h$  a Planck-állandó,  $\nu_k$  a karakterisztikus fény-diszperziós frekvencia, amely a törésmutató hullámhossz-függéséből határozható meg a látható fény frekvencia tartományában,  $\epsilon_0$  pedig az elegy dielektromos állandója. A van der Waals vonzási potenciál a kolloid részecskék között a B. Vincent által alkalmazott Vold-féle közelítés szerint számítható /16/. Általában gömb alakú részecskék esetén a vonzási energia:

$$\begin{aligned} V_A = & -1/12 H_{ls} (A_{ls}^{1/2} - A_m^{1/2})^2 + H_p (A_p^{1/2} - A_{ls}^{1/2})^2 + \\ & + 2H_{pls} (A_p^{1/2} - A_{ls}^{1/2}) (A_{ls}^{1/2} - A_m^{1/2}), \end{aligned} \quad (5)$$

ahol a  $H(x,y)$  függvény a /11, 12/ közleményben található részletesen. A fenti egyenletben  $A_m$  a közeg,  $A_p$  lioszféra (adszorpciós réteg  $t^S$  vastagságnál) és  $A_p$  a részecske Hamaker-állandója.

## 3. A szuszpenziók reológiai tulajdonságai

A diszperz rendszerek viszkozitását, folyási tulajdonságait első közelítésben a részecske--részecske és a részecske--közeg kölcsönhatások határozzák meg. Plasztikus és pszeudo-plasztikus rendszereknél az interpartikuláris kölcsönhatásokra jellemző szeparációs energia kiszámítható a Bingham-féle folyáshatárból ( $\tau_B$ ), amely a folyásgörbe  $\tau = f(\gamma)$  ismeretében határozható meg. Amint arról már korábbi publikációinkban beszámoltunk, Hunter és munkatársai szerint a szeparációs energia számítására a következő összefüggés alkalmas /17--19/:

$$E_{sep} = (\pi^2 r^3 / 3 \psi^2) \tau_B, \quad (6)$$

ahol  $r$  a részecskék sugara,  $\psi$  pedig térfogattörtjük a szuszpenzióban.

## Kísérleti anyagok és módszerek

Vizsgálatainkhoz Degussa gyártmányú, metilcsoportokkal hidrofobizált aeroszilt (R 972) használtunk. A minta fajlagos felülete  $a^S = 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , a részecskék átlagos sugara  $r = 10 \text{ nm}$ . Folyadékkelegyként p.a. tisztaságú benzol-n-heptán és metanol-benzol elegypárokat használtunk.

Az elegyadszorpciós többletizotermákat az adszorpciós egyensúlyi összetétel interferometriás meghatározása alapján számítottuk. A mikrokalorimetriás méréseket LKB 2107 típusú izoterm készülékkel, immerziós mérőcellában végeztük  $25 \pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten a teljes elegysorban.

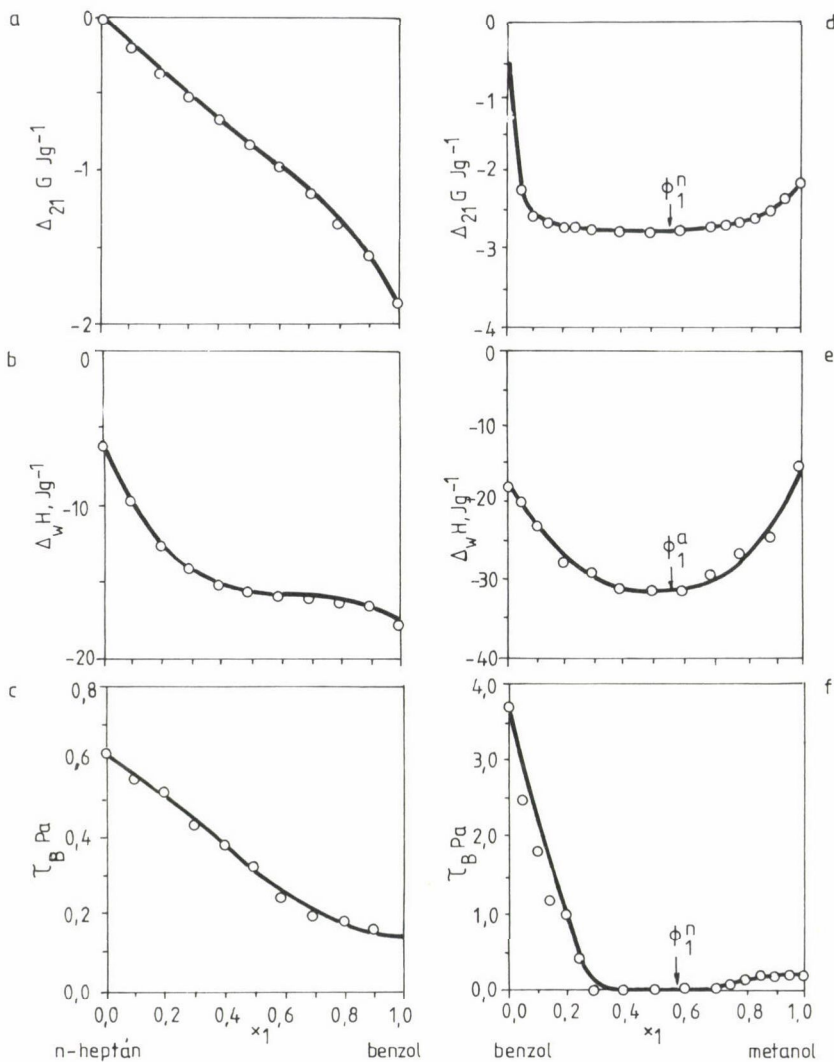
A reológiai folyásgörbéket HAAKE Rotovisco RV-20-CV-100 konfigurációjú alacsony nyírássebességű készülékkel határoztuk meg. Az elegysorok optikai diszperziós tulajdonságait a Hamaker-állandó meghatározása céljából a törésmutató hullámhosszfüggésének mérése alapján analizáltuk /14, 15/.

## Eredmények és értékelésük

A hidrofób  $\text{SiO}_2$ -részecskék diszperzióit benzol-n-heptán és metanol-benzol elegyekben vizsgáltuk. Az 1. ábrán a többletizotermákból számítható szabadenergia, nedvesedési entalpia és a Bingham-féle folyáshatár közötti összefüggéseket mutatjuk be. A benzol-n-heptán elegysorban meghatározott felületi termodinamikai potenciálfüggvények ( $\Delta_{21}G$  és  $\Delta_w H$ ) tiszta n-heptánból a benzol felé haladva a nedvesedés, a szilárd–folyadék kölcsönhatás fokozatos növekedését mutatják (1. a, b ábrák). Ennek megfelelően csökken a részecskék közötti kölcsönhatás, mivel a nedvesedés növekedése egyre vastagabb lioszférákat eredményez a részecskék felületén. Így a nem-newtoni tulajdonságokat mutató aggregált részecskéket tartalmazó szuszpenzióban a benzol pozitív adszorpciója miatt dezaggregációs effektust mérhetünk, ami  $\eta$  csökkenésében is megnyilvánul (1. c ábra).

Metanol–benzol elegysorban a hidrofobizált aeroszilen meghatározott többletizotermá ezeotróp ponttal ( $\psi_1^a$ ) rendelkezik. Ezen összetételnél úgy a szabadenergia, mint a nedvesedési entalpia minimumot mutat, utalva arra, hogy optimálisak az adszorpciós és nedvesedési tulajdonságok (1. d, e ábrák).

A folyáshatár ebben az összetétel tartományban a reológiai görbéken már nem jelentkezik, a szuszpenzió newtoni viselkedést mutat. Más megfogalmazásban ez azt jelenti, hogy a részecske–részecske kölcsönhatások minimálisak, vagyis az adszorpciós réteg képződéséhez szükséges maximális nedvesedés biz-

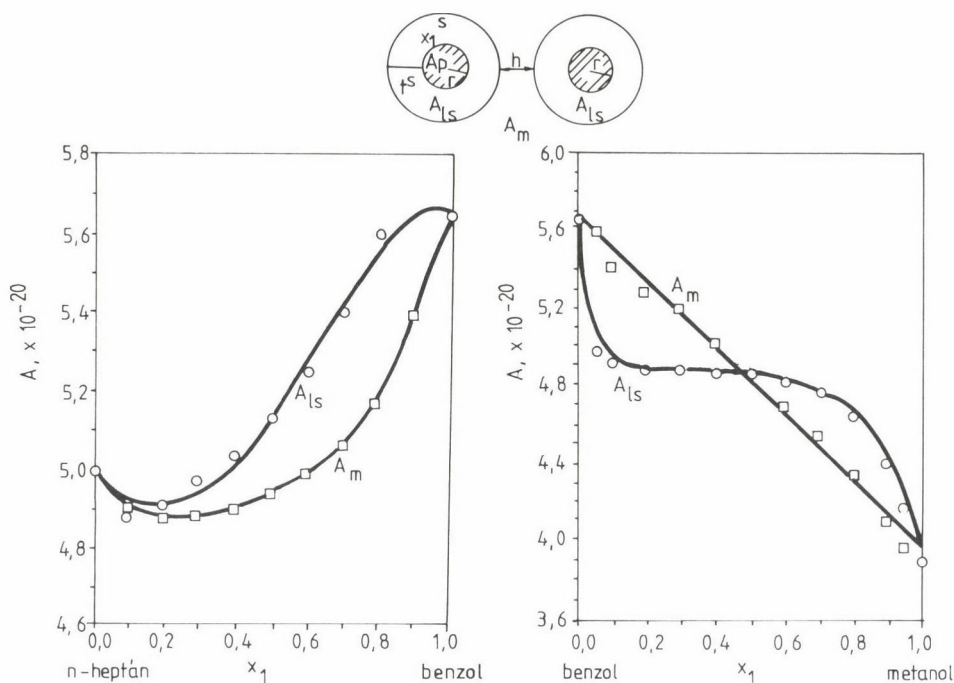


1. ábra. A szabadenergia ( $\Delta_{21}G$ ), a nedvesedési entalpia ( $\Delta_w H$ ) és a folyáshatár ( $\tau_B$ ) értékei hidrofób aeroszil diszperziókban az elegyösszetétel függvényeként

tosítja a minimális adhéziót a részecskék között, tehát a szabadenergia minimum a stabilitás feltétele.

Az optikai diszperziós mérésekből kiszámítottuk az elegyek Hamaker-állandóit mindkét elegypárnál a (4) egyenlet szerint. A közegre vonatkozó  $A_m = f(x_1)$  függvény és az adszorpciós rétegre (lioszférára) vonatkozó  $A_{ls} = f(x_1)$  függvény közötti eltérés az adszorpciós réteg összetételének

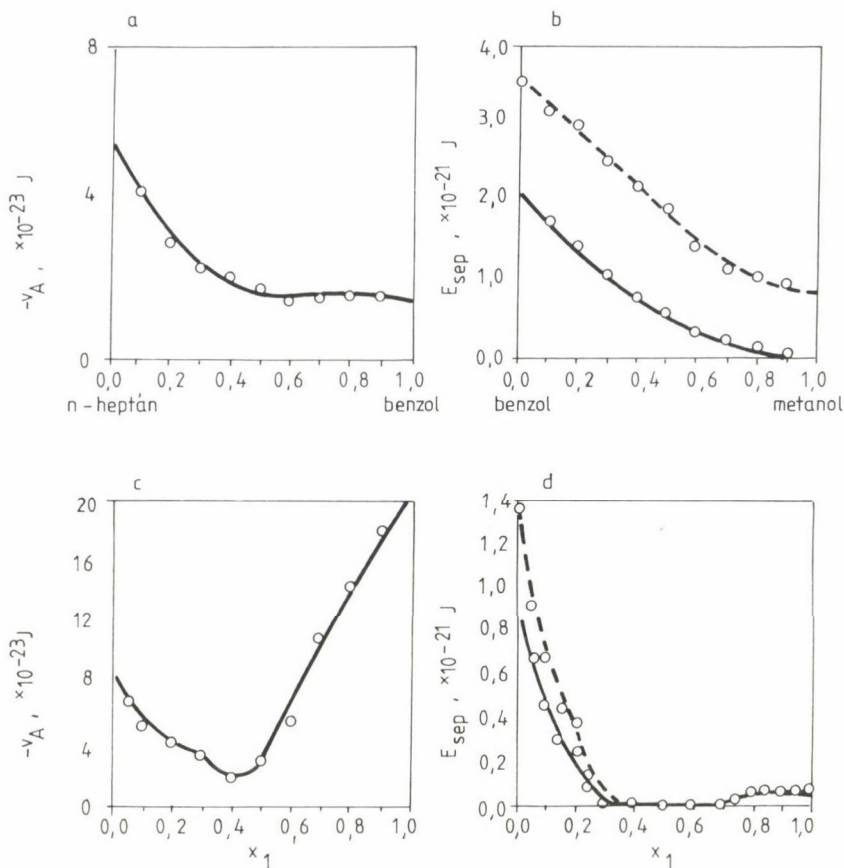




2. ábra. A számított Hamaker-állandók a folyadékelegyekben ( $A_m$ ) és az adszorpciós rétegben ( $A_{ls}$ )

( $x_1^S$ ) figyelembevétel miatt jelentkezik a 2. ábrán. Az egyik függvény a benzol-n-heptán elegyben meghatározott U alakú, a másik függvény a metanol-benzol elegyben meghatározott S alakú többletízotermára jellemző. Ismerve a szilárd részecske  $A_p = 8,5 \cdot 10^{-20}$  J Hamaker-állandóját, az (5) egyenlet alapján számítható a  $V_A$  vonzási potenciál — konstans lioszféra távolság mellett ( $h = 0,1$  nm) — a teljes elegyben. A számításoknál figyelembe vettük azt, hogy minden összetételhez különböző  $t^S$  adszorpciós rétegvastagság rendelhető. A 3. a, b ábrán kitűnik, hogy benzol-n-heptán elegyekben a vonzási potenciál és a folyáshatárból számított szeparációs energia párhuzamosan változik. (A szaggatott vonallal jelzett függvény a szeparációs energia számításánál a  $t^S$  rétegvastagságot szintén figyelembe veszi!) A 3. c, d ábrákon a metanol-benzol elegypárnál az adszorpciós azeotróp összetétel — szabadenergia minimum — környezetében  $V_A$  vonzási potenciál-függvénynek is minimuma van. A szeparációs energiára számított értékek ugyanebben a tartományban minimálisak és nagyságrendileg is megegyeznek a  $V_A$ -ból számított értékekkel. A fentiekből arra következtethetünk, hogy a lioszférák vastagságának figyelembevételével reális eredményeket kapunk a





5. ábra. A vonzási ( $V_A$ ) és a szeparáció ( $E_{\text{sep}}$ ) energiák a hidrofób aeroszil diszperziókban az elegyösszetétel függvényeként

vonzási kölcsönhatásokra, amelyek a reológiai mérésekkel függetlenül is igazolhatók. Az adszorpciós rétegre vonatkozó termodinamikai potenciálfüggvények minimuma pedig jelzi a szuszpenziók maximális stabilitásának megfelelő elegyközeg összetételét.

### Összefoglalás

A részecskék közötti és a részecske–folyadék közötti kölcsönhatásokat vizsgáltuk hidrofo-bizált  $\text{SiO}_2$  szuszpenzióban, amelyeket benzol–n-heptán és metanol–benzol elegyekben diszpergáltunk. A többletizotermák birtokában kiszámítottuk az adszorpciós réteg vastagságát mint a tömbfázis összetétel függvényét. Az interpartikuláris vonzási potenciálokat a Vincent-modell

szerint számítottuk. Megállapítottuk, hogy a vonzási potenciál összhangban van a reológiai mérésekből számítható szeparációs energiákkal és a kalorimetriás mérésekből számítható nedvesedési entalpiákkal is.

### Summary

The influence of particle-liquid and interparticle interaction has been examined on the stability and structure formation of suspensions obtained for hydrophobic  $\text{SiO}_2$  colloids in the mixtures benzene+n-heptane and methanol+benzene. Having the excess isotherms available enabled us to determine the absorption layer thickness as a function of the bulk composition. For interparticle attractive potentials, model calculations have been effected on the basis of the Vincent model. It was established that the change of the attractive potential was in accordance with the energy of separation obtained from rheological measurements and with the enthalpy of wetting determined by microcalorimetric experiments.

### Irodalom

1. Nagy, L. G., Schay, G., Acta Chim. Hung. 39, 365 (1963).
2. Schay, G., in: "Proceedings, International Symposium Surface Area Determination" (Ed.: D. H. Everett, R. H. Ottewill). Butterworths, London, 1970.
3. Schay, G., Nagy, L. G., J. Colloid Interface Sci., 38, 302 (1972)
4. Kipling, J. J., "Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes". Academic Press, New York/London, 1965.
5. Everett, D. H., Trans. Faraday Soc., 60, 1803 (1964).
6. Everett, D. H., Trans. Faraday Soc., 61, 2478 (1965).
7. Liphard, M., Glanz, P., Pilarski, G., Findenegg, G. H., Prog. Colloid Polym. Sci., 67, 131 (1980).
8. Dékány, I., Zsednai, Á., Nagy, L. Gy., László, K., Magy. Kém. Foly., 93, 400 (1987).
9. Dékány, I., Zsednai, Á., Király, Z., László, K., Nagy, L. G., Colloids Surf., 19, 47 (1986).
10. Dékány, I., Zsednai, Á., Király, Z., László, K., Nagy, L. G., Colloids Surf., 23, 41 (1987).
11. Machula, G., Dékány, I., Colloids Surfaces, 61, 331 (1991).
12. Machula, G., Dékány, I., Magy. Kém. Foly., 97, 1 (1991).
13. Redlich, O., Kister, A. T., Ind. Eng. Chem., 40, 341 (1948).
14. Gregory, J., Adv. Colloid Interface Sci., 2, 396 (1969).
15. Tabor, D. F. R. S., Winterton, R. H. S., Proc. Roy. Soc., A312, 435 (1969).
16. Vincent, B., J. Colloid Interface Sci., 42, 270 (1970).
17. Firth, B. A., Neville, P. G., Hunter, R. J., J. Colloid Interface Sci., 49, 214 (1974).
18. Firth, B. A., Hunter, R. J., J. Colloid Interface Sci., 57, 248 (1976).
19. Hunter, R. J., Adv. Colloid Interface Sci., 17, 197 (1982).

## ACETONITRIL(1)--VÍZ(2) ELEGYEK ADSZORPCIÓS VISELKEDÉSE

LÁSZLÓ KRISZTINA, DÉKÁNY IMRE\*, MAROSI TIBOR\*, TAKÁCS MÁRTA,  
NAGY LAJOS GYÖRGY

(BME Fizikai Kémia Tanszék, 1521 Budapest, Egry J. u. 20--22.,

\*JATE Kolloidkémiai Tanszék, 6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

### Bevezetés

A kromatográfiás elválasztástechnikában igen elterjedt acetonitril(1)--víz(2) elegyek folyadékadszorpciós tulajdonságait vizsgáltuk különböző anyagi minőségű és polaritású szilárd felületeken. Az elegyadszorpciós izotermák és a cserélődési entalpia adatok összevetéséből következtettünk a határfelületi fázis kialakulására és viselkedésére.

### Kísérleti rész

#### Anyagok

A vizsgálatok során a következő adszorbenseket használtuk fel:

a) hidrofil szilikagél (Kieselgel K-60); szemcsemérete 63-200  $\mu\text{m}$ ; fajlagos felülete 365  $\text{m}^2/\text{g}$ ; az ábrákon Si 60-nal jelöltük

b) hidrofobizált szilikagél (dimetil-szilánnal kezelt szilikagél, Merck); szemcsemérete 63-200  $\mu\text{m}$ ; fajlagos felülete 300  $\text{m}^2/\text{g}$ ; az ábrákon RP-2-vel jelöltük

c) aktív szén (F 200, Chemviron); granulált szén; fajlagos felülete 750  $\text{m}^2/\text{g}$ ; az ábrákon F 200-zal jelöltük.

Az adszorbensek fajlagos felületét  $\text{N}_2$ -gőz adszorpciós izotermákból határoztuk meg a B.E.T. modellel alkalmazásával.

A mérések előtt az adszorbenseket vákuumszáritó-szekrényben 120  $^{\circ}\text{C}$ -on melegítettük súlyállandóságig.

A kísérletekhez vízmentes acetonitrilt használtunk.

## Módszerek

Az elegyadszorpciós izotermákat 25 °C-on mértük. A kontaktidőt előzetes kinetikai mérések alapján határoztuk meg. A koncentrációt differenciálfraktométerrel követtük nyomon. A szilárd/folyadék fázis tömegaránya kb. 1:5 volt.

A cserélődési entalpiát LKB 2107 típusú szorpciós mikrokaloriméter ún. flow, átfolyós cellájában határoztuk meg, ugyancsak 25 °C-on. A mérőcella kb. 0,2-0,3 g adszorbenst tartalmazó kis töltött oszlop, melyen 15 ml/h áramlási sebességgel pumpáltuk át a megfelelő összetételű biner elegyet.

## Eredmények

A koncentráció-adatok felhasználásával az elegyadszorpciós izotermákat a jól ismert

$$n_1^{\sigma(n)} = \frac{N}{m} (x_{1,0} - x_1)$$

összefüggésből számítottuk, ahol  $n_1^{\sigma}$  a felületi többlet,  $N$  a kísérletben felhasznált folyadékmennyiség mólban kifejezve,  $m$  a szilárd fázis tömege,  $x_{1,0}$ , ill.  $x_1$  az acetonitril kezdeti, ill. egyensúlyi móltörtje. Az elegyadszorpciós izotermák az 1. ábrán láthatók.

$A - \Delta_{21}H = f(x_1)$  integrális kiszorítási entalpia függvényeként a közvetlenül mért differenciális entalpiákból ( $\Delta_d H_{\text{mix}}$ ) számítottuk, a tömbfázisbeli keveredési entalpiaváltozás ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) figyelembevételével /1/:

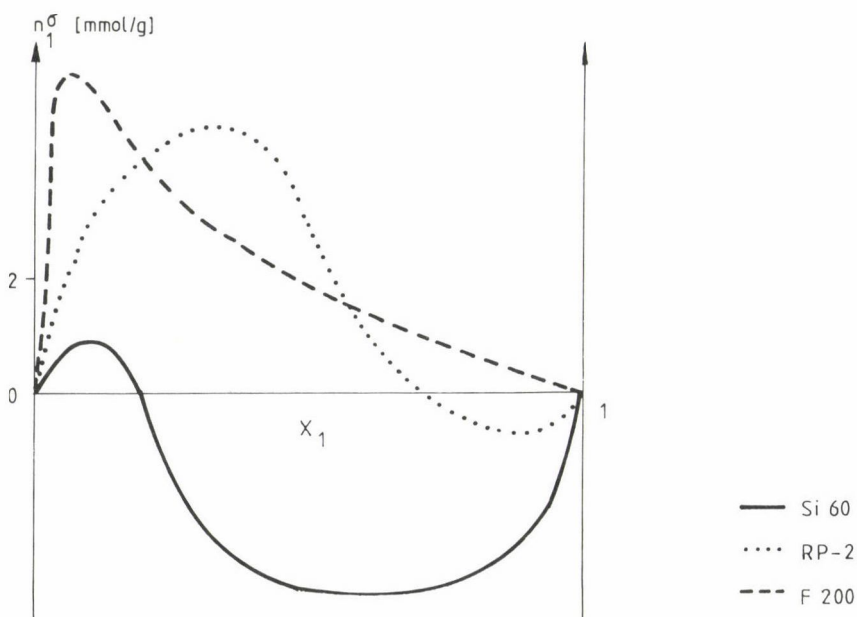
$$- \Delta_{21}H = \sum_{x_{1,0}=0} (\Delta_d H - H_{\text{mix}}) = f(x_1).$$

Ezeket a görbéket a 2. ábrán mutatjuk be.

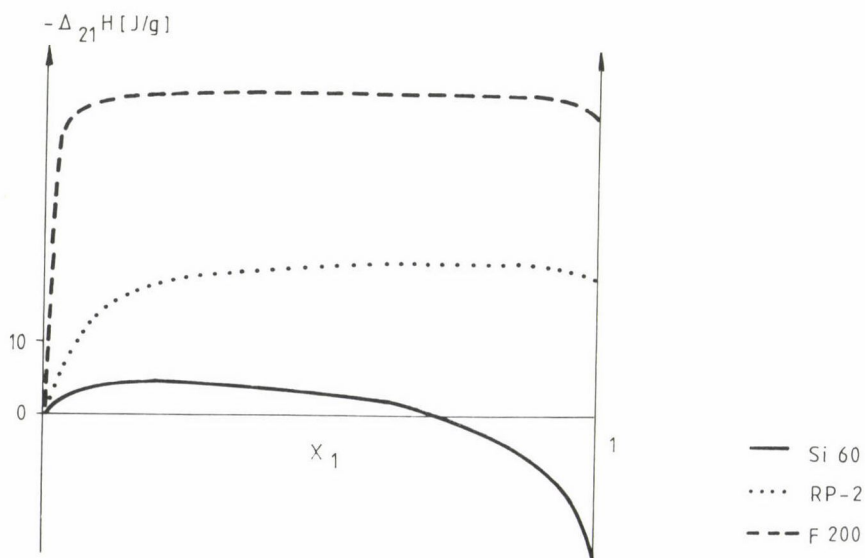
Az acetonitril tömbfázisbeli aktivitási együtthatójának ( $\gamma_1$ ) (3. ábra) felhasználásával /2, 3/ a határfelületi szabadenergia-változás függvényeket ( $\epsilon_2 - \epsilon_1(x_1) = f(x_1)$ ) a következő összefüggés alkalmazásával számítottuk ki /4/:

$$\epsilon_2^0 - \epsilon_1(x_1) = RT \int_{a_1=0}^{a_1} \frac{n_1}{x_2^{a_1}} da_1$$

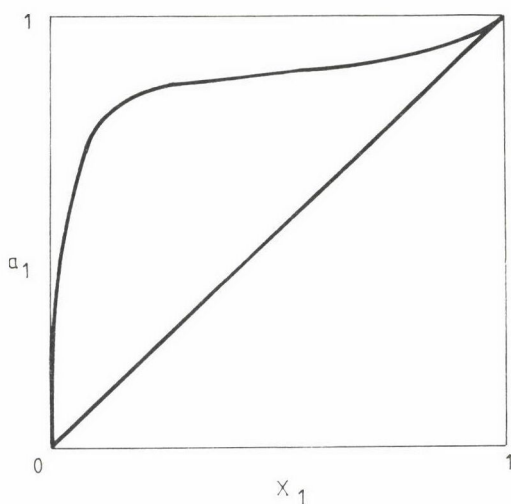
A szabadenergia-változás görbék a 4. ábrán láthatók.



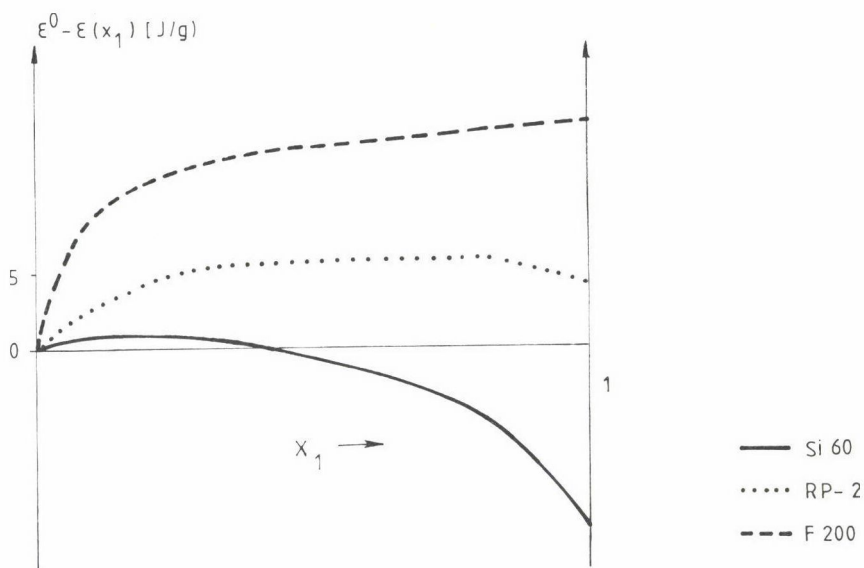
1. ábra. Adszorpciós többlet izotermák acetonnitril (1)–víz (2) elegyből



2. ábra. Integrális cserélődési entalpia izotermák acetonnitril (1)–víz (2) elegyből



3. ábra. Az acetonitril aktivitásának móltörtfüggése acetonitril (1)–víz (2) elegyben



4. ábra. A felületi szabadenergia változása acetonitril (1)–víz (2) elegy esetén



## Az eredmények értékelése

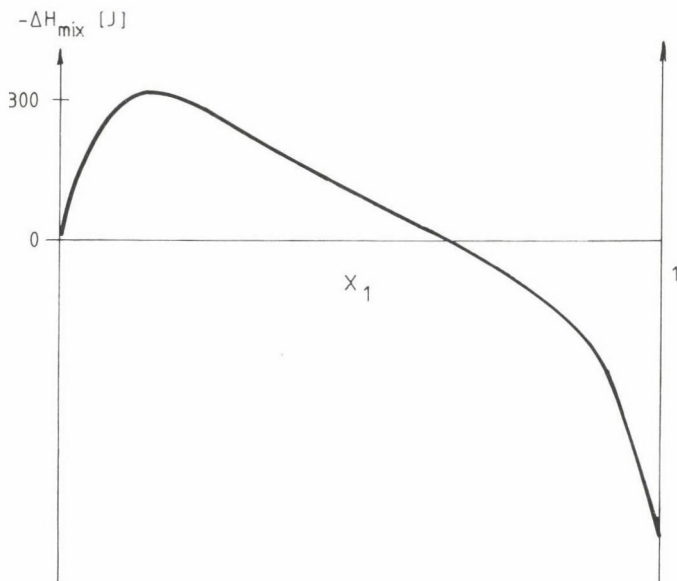
Az adszorpciós többlet izotermák alakja jól mutatja az adszorbensek polaritásbeli különbségét. Az erősen poláros oxid felületen a két, ugyancsak erősen poláros komponenst tartalmazó biner elegy IV—V. típusú izotermát ad. A kezdetben preferáltan adszorbeálódó acetonnitrilt  $x_{1,a} = 0,2$  azeotróp összetétel után felváltja a víz. A polaritás csökkenésével az azeotróp összetétel jelentősen eltolódik a nagyobb acetonnitril móltört irányába (az RP-2 esetén  $x_{1,a} = 0,7$ ), ill. el is tűnik: az aktív szén U alakú izotermát ad, az acetonnitril adszorbeálódik preferáltan a teljes koncentrációtartományban.

Az elegyadszorpciós többlet alapján meghatározható adszorpciós kapacitás többszöröse a  $N_2$ -adszorpció alapján számítottnak; az Si 60 esetén 1400, az RP-2 esetén 1910, az aktív szén esetén  $1090 \text{ m}^2/\text{g}$ .

A csereentalpia izotermákból levonható következtetések ugyancsak alátámasztják a korábban leírtakat. (A kétfajta görbe közti kapcsolatot illetően 1. /5—6/.) Jól látható, hogy a "legeseménydűsabb" felület a vizsgált rendszerek közül a hidofil szilikagél. Nincs vízszintes szakasza, jelezvén, hogy a határfelületi összetétel és rétegvastagság folyamatosan változik a tömbfázis egyensúlyi összetételével. Ismételten, a polaritás csökkenésével karakterisztikusan változik a görbék alakja. A legkevésbé poláros F 200 esetén már a kezdeti entalpiaváltozásokhoz képest elhanyagolható a változás az  $x_1 = 0,2$ – $0,9$  intervallumban.

Megpróbáltuk alkalmazni az irodalomban /5—7/ található viszonylag egyszerű modelleket mérési eredményeink további interpretálására. Nem meglepő módon azonban nem jutottunk használható eredményre. Az acetonnitril—víz rendszer esetén ugyanis a folyadék tömbfázisbeli kölcsönhatása meglehetősen intenzív. Ezt nemcsak az acetonnitril aktivitás móltört görbéje (3. ábra) támasztja alá, hanem pl. a gyakorlatilag  $0 \text{ m}^2/\text{g}$  felületen (teflon, szemcseméret  $0,63$ – $200 \mu\text{m}$ ) mért keveredési entalpia adatok is (az integrális keveredési entalpia diagram az 5. ábrán látható).\* Ennek az erős kölcsönhatásnak egyik következménye, hogy gradiens-elúciónál a különböző összetételű acetonnitril—víz elegyek az erős melegedés és buborékképződés miatt nem készíthetők a tiszta komponensek felhasználásával, hanem csak már kész elegyek további keverésével.

\*A mérések során a kis töltött oszlopot "teflonporral" töltöttük meg. Miután ennek felületén sem a víz, sem az acetonnitril nem adszorbeálódik, a mért hőeffektust a tömbfázisok keveredésének tulajdoníthatjuk.



5. ábra. Acetonitril(1)--víz(2) elegy keveredési entalpia diagramja

Összegzésképpen a következőt állapíthatjuk meg. Az acetonitril (1)—víz (2) adszorpciója során monomolekulásnál lényegesen vastagabb a határfelületi réteg. Ennek a határfelületi rétegnek az összetétele egy bizonyos szakaszon gyakorlatilag állandó. Az állandó szakasz hosszúsága a szilárd felület apoláros jellegétől függ. Minél kevésbé poláros a felület, annál szélesebb ez az intervallum. A felület polaritásának csökkenése az acetonitril egyre preferáltabb adszorpciójával jár.

Ennél pontosabb képet csak meglehetősen bonyolult számítások révén kaphatunk, amikor is mindkét fázis tulajdonságait és azok változásait messze-menően figyelembe vesszük, azaz reális elegyekkel számolunk /8–10/.

### Összefoglalás

Különböző polaritású szilárd felületeken az acetonitril—víz elegy többrétegű határfelületet képez. Híg vizes oldatokból minden esetben az acetonitril adszorbeálódik preferáltan. A szilárd felület polaritásának csökkenésével, azaz hidrofobitásának növelésével ez a preferenciális szakasz akár teljes koncentrációtartományra kiterjeszthető.

### Summary

Acetonitrile-water binary mixtures tend to form a multiple layer adsorbed phase, independently of the polarity of the surface. The less polar or the more is hydrophobic the surface is the wider the composition range of the preferred acetonitrile adsorption is. It may take place in the whole concentration range.

### Irodalom

- /1/ **Dékány I.** et al.: Magyar Kémiai Folyóirat 93 (9), 400 (1987).
- /2/ **Vierk, A.:** Z. für anorg. Chem. 261, 283 (1950).
- /3/ **Redlich, O.** et al.: Ind. Eng. Chem. 40, 341 (1948).
- /4/ **Király, Z.** et al.: Colloids and Surfaces 34, 1 (1988).
- /5/ **Dékány, I.** et al.: Colloids and Surfaces 19, 47 (1986).
- /6/ **Dékány, I.** et al.: Colloids and Surfaces 23, 41 (1987).
- /7/ **Dékány, I.** et al.: Colloids and Surfaces 23, 57 (1987).
- /8/ **Schay, G.** et al.: Periodica Polytechnica 6, 91 (1962).
- /9/ **Nagy, L. G.** et al.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 39, 365 (1963).
- /10/ **Schay, G.** et al.: J. Chim. Phys. 149 (1961).

A munka az OTKA támogatásával készült.



## 1-BUTANOL ADSZORPCIÓJA HÍG VIZES OLDATBÓL MÓDOSÍTOTT SZILIKÁT FELÜLETEKEN

REGDON IBOLYA, KIRÁLY ZOLTÁN, DÉKÁNY IMRE

(József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszék,  
6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

### Bevezetés

A kationaktív tenzidekkel módosított felületű montmorillonitokon és vermikulitokon eddig főként korlátlanul elegyedő folyadékpárok adszorpcióját tanulmányoztuk /1–6/. Stul és munkatársai pedig alkoholok híg vizes oldatából szolgáltatott adszorpciós és röntgendiffrakciós adatokat néhány montmorillonit-organokomplexre /7–9/.

A korlátozottan elegyedő folyadékpárok adszorpciójára és immerziós vagy kiszorításos nedvesedésére vonatkozóan viszonylag kevés irodalmi adat áll rendelkezésünkre /10–12/. Ebben a munkánkban ezért az 1-butanol–víz elegypárt választottuk abból a célból, hogy megismerjük a korlátozottan elegyedő rendszerek szorpciós és nedvesítési tulajdonságait hidrofobizált szilikát felületeken.

Az eredeti hidrophil vermikulit felületét dodecil-ammónium ( $\text{DDAm}^+$ ) és dodecil-diammónium ( $\text{DDAm}_2^{2+}$ ) kationokkal módosítottuk, mivel ezeken az organokomplexeken röntgendiffrakciós ellenőrzés lehetséges. Az adszorpciós és röntgendiffrakciós adatok együttesen információt adnak a szilikátlamellák közötti folyadékréteg térfogatáról és az alkilláncok orientációjáról.

### Folyadékszorpció és nedvesedés S/L határfelületen

#### 1. A többletizotermák meghatározása

A fajlagos adszorpciós többlet ( $n_1^{\sigma(n)}$ ) az alábbi definícióegyenlet alapján számítható /14/:

$$n_1^{\sigma(n)} = n^0(x_1^0 - x_1)/m = n^0 \Delta_{x1}/m, \quad (1)$$

ahol  $n^0$  a folyadékelegy teljes mennyisége,  $x_1^0$  és  $x_1$  a kezdeti és az egyensúlyi móltörtök,  $\underline{m}$  pedig az adszorbens tömege.

## 2. Áramlásos mikrokalorimetriás vizsgálatok

Biner elegyek adszorpciója esetén az adszorpciós kicserélődési folyamat során mérhető összes entalpiaváltozás ( $\Delta_d H$ ) a folyamat befejezésekor és kezdetekor megadható entalpiatagok különbsége. A kicserélődési folyamat hatóereje az, hogy az áramló folyadék saját összetételének megfelelő új egyensúlyi állapotot állít be a felületi réteg és az áramló folyadék között /6, 10, 11, 15/. Az adszorpciós kicserélődési folyamat entalpiaváltozása az adszorpciós mennyiségek és a moláris entalpiák ismeretében az alábbi egyenlettel adható meg /6, 15/:

$$\Delta_d H = \Delta n_1^S h_1^S + \Delta n_2^S h_2^S + \Delta H^{SE} + \Delta H^E + \Delta H_{mix}, \quad (2)$$

ahol  $\Delta n_1^S$  az i-edik komponens anyagmennyiségének változása az adszorpciós rétegben,  $h_1^S$  a moláris entalpiája a rétegben,  $\Delta H^{SE}$  a molekulák nem-ideális viselkedéséből adódó többletentalpia a határfelületi rétegben,  $\Delta H^E$  a tömbi fázis elegyedési entalpiája,  $\Delta H_{mix}$  a folyadékelegyek cseréje folytán jelentkező keveredési hő, amely közvetlenül mérhető /6, 15/. Az adszorpciós rétegben történő cserélődési folyamatra jellemző entalpiaváltozás így a következő:

$$\sum_{x_1=0}^{x_1} (\Delta_d H - \Delta H_{mix}) = \Delta_{21} H. \quad (3)$$

A  $H_{mix}$  keveredési hő méréseink szerint az 1-butanol híg vizes oldatában elhanyagolható megfelelően kicsi koncentrációlépések esetén /16/.

## 3. Az interlamelláris tér szerkezete

A szilikát ásvány  $(Si,Al)_4O_{10}$  elemicelláján adszorbeálódott alkilláncok hossza az alábbi egyenlettel adható meg DDAm<sup>+</sup>-származékokra:

$$l_{alk} = 0,127(n_{C-C} + n_{C-N}) + 0,28 \quad /nm/ \quad (4/a)$$

Ugyanez DD(Am)<sub>2</sub><sup>2+</sup>-komplexekre:

$$l_{alk} = 0,127(n_{C-C} + n_{C-N}) \quad /nm/ \quad (4/b)$$



A fenti kifejezés adja a felületet módosító láncok hosszát,  $\eta_{C-C}$ , ill.,  $\eta_{C-N}$  jelenti a C-C, ill. C-N kötések számát.

A bázislaptávolság ( $d_L$ ) pedig a következő összefüggés szerint számítható:

$$d_L = 0,94 + l_{alk} \sin \alpha, \quad /nm/ \quad (5)$$

ahol 0,94 nm a szilikátrétegek vastagsága,  $\alpha$  pedig a láncok felülettel bezárt dőlésszöge. A fenti összefüggésekből a szénatomszám ismeretében az alk-láncok felületi orientációjára következtethetünk.

## Kísérleti anyagok és módszerek

### Vermikulit organokomplexek

A vermikulit alapanyag Dél-Afrikából származik, melynek kationcsere-kapacitása  $1,97 \text{ mmol g}^{-1}$ , a kristálygeometriai felülete  $733 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A vermikulit organokomplexeket ioncsere-reakcióval állítottuk elő 340 K hőmérsékleten, az ioncsere-kapacitás 1,5-szeresének megfelelő kationos tenzid adagolásával. Az ioncserélési idő 1 hónap volt. Az ioncsere-reakció után az organokomplexeket alkohol-víz eleggyel mostuk, majd 48 órán át Soxhlet-készülékben 1:1 arányú i-propanol-víz eleggyel extraháltuk. A mintákat ezután 330 K-en szárítottuk.

Az 1-butanol vizes oldatainak elkészítéséhez Reanal gyártmányú p.a. 1-butanolt, valamint kétszer desztillált vizet használtunk. A telített oldatot  $298 \pm 0,1 \text{ K}$ -en termosztáltuk, majd a kétfázisú egyensúly beállása után a vízdús fázisból hígítási sorozatot készítettünk. A telítési koncentráció ismeretében /5/ ( $x_t = 0,01877$ ) az abszolút koncentrációk számíthatók.

### Elegyadszorpciós mérések

Az adszorpciós egyensúlyt 0,3-0,5 g adszorbenseken  $8 \text{ cm}^3$  1-butanol (1)-víz (2) elegyben vizsgáltuk. A szelektív folyadékszorpció következtében fellépő  $\Delta x_1$  összetételváltozást Zeiss-féle folyadékinterferométerrel határoztuk meg  $295 \pm 0,5 \text{ K}$  hőmérsékleten.

### Mikrokalorimetriás vizsgálatok

Az integrálási cserélődési entalpiákat az áramló 1-butanol (1)-víz (2) rendszerben LKB 2107 típusú mikrokaloriméterrel mértük  $298 \pm 0,05 \text{ K}$  hőmérsékleten  $30 \text{ m}^3/\text{h}$  áramlási sebesség mellett /6, 15/.

## Röntgendiffrakciós vizsgálatok

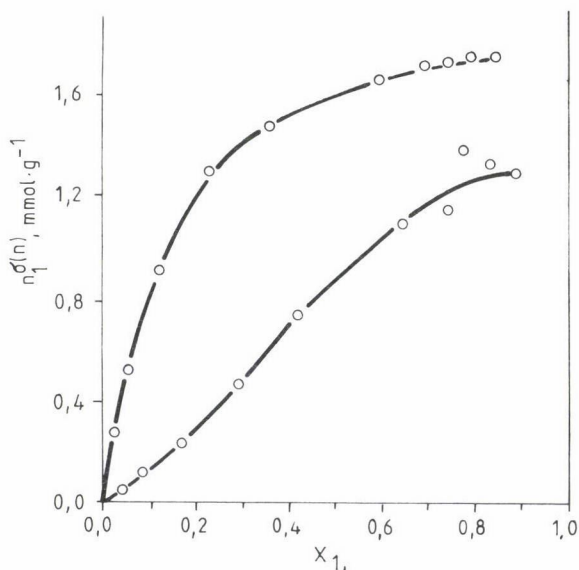
A röntgendiffrakciós vizsgálatokat Philips PW1820 típusú röntgendiffraktométerrel végeztük  $\text{CuK}_\alpha$ -sugárzás alkalmazásával. A felvételek  $1^0$ – $10^0$   $2\theta^0$  szögterületben készültek.

### Kísérleti eredmények és értékelésük

A szilikát felületeken az organofilizálás során a felületi szervesetlen ionokat dodecil-ammónium ( $\text{DDAm}^+$ ) és dodecil-diammónium ( $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$ ) kationokra cseréltük ki. A módosított felületeken meghatározott adszorpciós többletizotermák az 1. ábrán láthatók. szembevetve a  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$ -vermikuliton mért izoterma kisebb mértékű emelkedése, ami az 1-butanol kisebb adszorpciós affinitására utal.

Mivel a hidrofobizált szilikátlamellák az elegykomponensek interkalációja miatt eltávolodhatnak egymástól, az interlamelláris szorpció következtében jelentkező bázislaptávolság növekedés jól detektálható. A mért  $d_L$  értékek az 1. táblázatban találhatók.

Az eredmények azt mutatják, hogy  $80^\circ\text{C}$ -on, vákuumszáritószekrényben történő száritás után a  $d_L$  értékek 1,53 és 2,03 nm-nek adódtak a  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$  és



1. ábra. Adszorpciós többletizotermák 1-butanol(1)—víz(2) elegyben

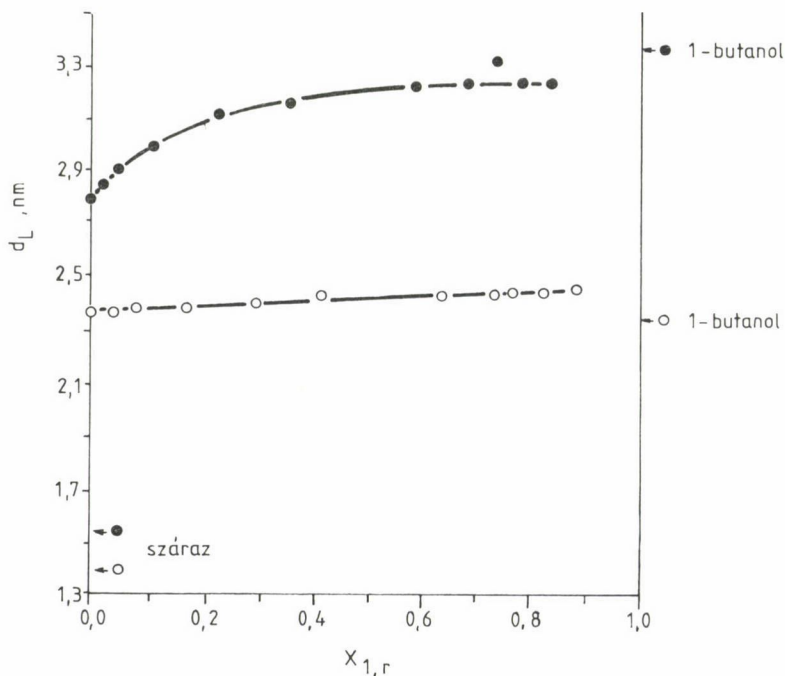
■  $\text{DDAm}^+$ , ○  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$  vermikulit organokomplexeken

1. táblázat

A vermikulit organokomplexek kísérleti és számított bázislap-távolság értékei ( $d_L$ /nm) légszáraz állapotban és különböző folyadékokban

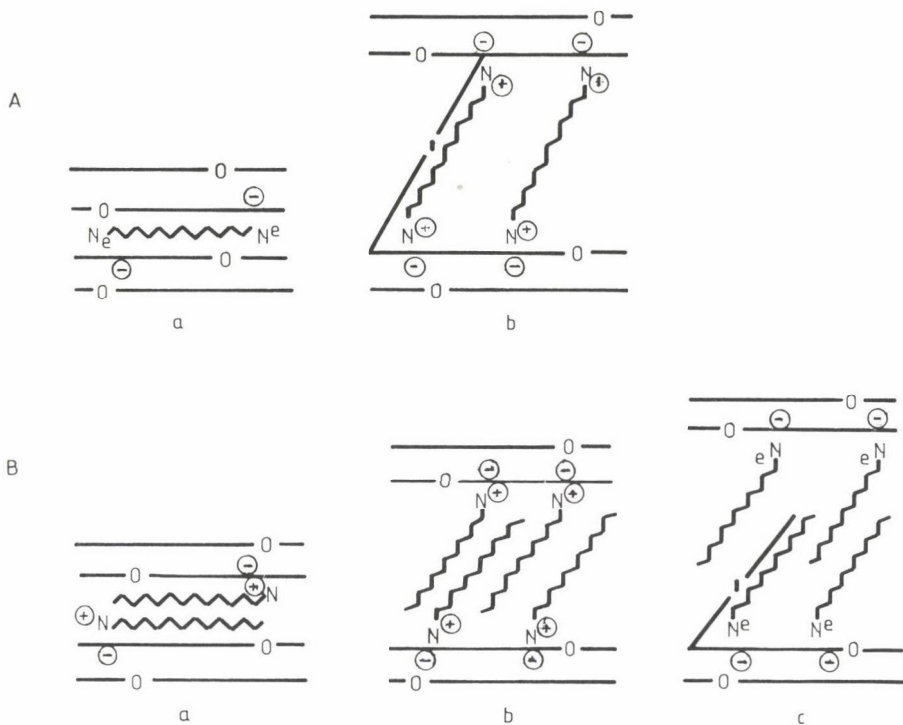
Organo-komplex	Száritott (mért)	Száraz (számolt)	56 <sup>0</sup> -os hajlási szögénél (számolt)	Vízben (mért)	Telített elegyben (mért)	Butanolban (mért)
DDAm <sup>+</sup> -vermikulit	2.03	1.96	2.49	2.78	3.24	3.28
DD(Am) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -vermikulit	1.53	1.45	2.42	2.37	2.44	2.36

DDAm<sup>+</sup>-vermikulitokra. Ezekből arra következtethetünk, hogy az alkilláncok a lamellákkal párhuzamosan helyezkednek el a szilikátfelületen, DD(Am)<sub>2</sub><sup>2+</sup> esetén egy rétegben, a DDAm<sup>+</sup> esetén pedig kettős rétegben. Ismerve a szilikát rétegek 0,94 nm-es vastagságát és az alkilláncok 0,51 nm-es átmérőjét, a száritott  $d_L$  értékek 1,45 nm és 1,96 nm-nek adódnak, melyek alátámasztják



2. ábra. A bázislap-távolságok 1-butanol(1)–víz(2) elegyekben

● DDAm<sup>+</sup>, ○ DD(Am)<sub>2</sub><sup>2+</sup> vermikulit organokomplexeken



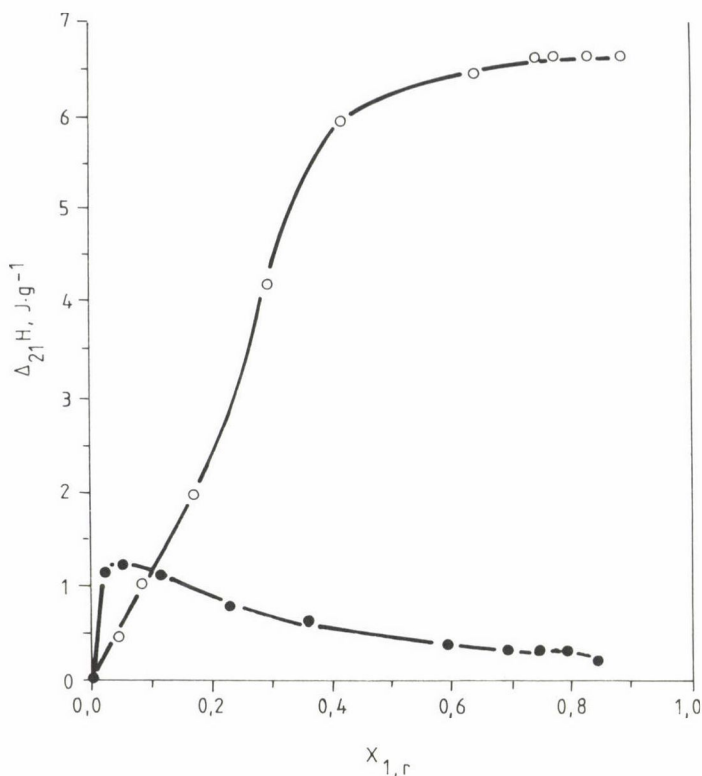
3. ábra. A. Az alkilammónium láncok orientációja (a) száraz és (b, c) különböző mértékben expandált állapotban ( $\alpha = 56^\circ$ )

B. Az alkil-diammónium láncok orientációja a szilikátrétegek között (a) száraz állapotban és (b) folyadék elegyben ( $\alpha = 56^\circ$ )

előbbi feltevéseinket. Ezt az a tény is igazolja, hogy a  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$ -vermikulit felületi borítottsága (interlamelláris alkilánc sűrűsége) fele a  $\text{DDAm}^+$ -vermikulitének, ahol azonos lánchosszhoz csak egy ammónium végcsoport tartozik. Ennek alapján biztonsággal állítható az egymolekulás alkilánc réteg a  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$ -vermikulit és a kétmolekulás réteg a  $\text{DDAm}^+$ -vermikulit esetén légszáraz állapotban. A 2. ábra mutatja a két vermikulitszármazék bázislaptávolságának értékeit az 1-butanol-koncentráció függvényében.

Összehasonlításként feltüntettük az ábrán a légszáraz állapotban és tiszta vízben, ill. 1-butanolban mért értékeket.

A  $\text{DDAm}^+$ -organokomplex esetén jelentősebb  $d_L$  növekedést tapasztaltunk növekvő 1-butanol koncentrációnál, mint a  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$ -vermikulit esetén, ahol a  $d_L$  értékek közel állandóak a teljes összetétel tartományban. A duzzadás folyamatos növekedése azt tükrözi, hogy a lamellák közötti alkiláncok a felületről felemelkednek a solvatációtól függően.



4. ábra. A cserélődési entalpiaizotermák 1-butanol(1)–víz(2) elegyekben  
o DDAm<sup>+</sup>, o DD(Am)<sub>2</sub><sup>2+</sup> vermikulit organokomplexeken

Ha összevetjük a diammonium-származékok bázislaptávolságát a teljes transz konformációjú alkilláncok hosszával, megállapíthatjuk, hogy a szomszédos szilikát rétegeket egymáshoz kapcsolják a bifunkciós dodecil láncok. A számolt  $d_L$  érték  $56^\circ$ -os hajlási szög esetén 2,42 nm, ami jól megegyezik a mért 2,37-2,44 nm-rel. Emiatt a dodecil-diammonium-vermikulit esetén a duzzadás sztérikusan gátolt a teljes elegyösszetétel tartományban. Ezzel szemben a dodecil-ammonium származéknál a rétegek szabadon elmozdulhatnak, az interlamelláris folyadék összetételétől függően. Teljes transz konformációban,  $56^\circ$ -os hajlási szögnél  $d_L = 2,49$  nm-nek adódik, míg a mért értékek 2,78 és 3,24 nm között vannak.

A vermikulit-származékok felületén elhelyezkedő alkilláncok helyzetét mutatja be a 3. ábra.

A 4. ábra a víz-1-butanol cserélődési entalpiaizotermáját mutatja be.

A  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$ -vermikulit esetén az entalpiaváltozás növekvő endoterm értékeket ad az 1-butanol koncentrációjának növelésével. A  $\text{DDAm}^+$ -vermikulit esetén ezek az értékek kevésbé endotermek és egy maximumon mennek át. Az entalpiaizoterma tehát az 1-butanol pozitív adszorpciójának endoterm karakterét tükrözi. Ez a meglepő észlelés összhangban van néhány alkohol híg oldatból montmorillonit-organokomplexezen történő adszorpciójának pozitív hőmérsékletfüggésével /7, 9/. A két vizsgált rendszer cserélődési folyamata ennél a tárgyalásnál sokkal összetettebb és további vizsgálatokat igényel. Az alkil-láncok és az elegykomponensek kölcsönhatása, valamint az interlamelláris expanzió együttesen eredményezi az endoterm entalpia változásokat az adszorpció cserefolyamatban.

### Összefoglalás

A dodecil-ammonium és -diammonium-vermikuliton mért röntgendiffrakciós eredményekből kiderült, hogy a  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$ -származék expandált szerkezete nem változik lényegesen az oldat összetételével, míg a  $\text{DDAm}^+$ -származék esetén az interlamelláris expanzió az 1-butanol koncentrációnak függvénye. Mind az adszorpció többletizotermát, mind a cserélődési entalpiaizotermát figyelembe véve, a  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$ -organokomplex esetén az 1-butanol kevésbé preferált adszorpcióját tapasztaltuk. A nem-duzzadó, merev struktúrájú szerkezet létét jól alátámasztják a közel konstans  $d_L$  értékek, ami azt mutatja, hogy a  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$  kationok hídként kötik össze a szomszédos lamellákat. Ezzel ellentétben a  $\text{DDAm}^+$ -organokomplex szerkezete és interlamelláris térfogata egyértelműen az oldatösszetétel függvénye. A rétegek közötti víz-1-butanol csere endoterm folyamatnak bizonyult mindkét származék esetén.

### Summary

X-ray diffraction studies on  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$ - and  $\text{DDAm}^+$ -vermiculites in aqueous solutions of 1-butanol have shown that the structure of the  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$ -silicate is not seriously affected by the solution composition, while a considerable expansion of the  $\text{DDAm}^+$ -silicate occurred with increasing concentration 1-butanol. Accordingly, a weaker preferential adsorption of the alcohol can be established for the  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$ -organocomplex by both the adsorption excess isotherms and the enthalpy isotherms of displacement. The existence of a non-swelling, rigid structure is clearly supported by the virtually constant basal plane distance, suggesting that the  $\text{DD}(\text{Am})_2^{2+}$  cations have a bridging function between two opposite silicate layers. In contrast, the structure and the interlamellar volume of the  $\text{DDAm}^+$ -organocomplex do depend on the composition of the solution.



## Irodalom

1. Dékány I., Nagy L. Gy., *Magy. Kém. Foly.*, 84, 333 (1978).
2. Dékány, I., Szántó, F., Nagy, L. Gy., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 65, 125 (1978).
3. Dékány, I., Szántó, F., Weiss, A., Lagaly, G., *Ber Bunsenges Phys. Chem.*, 89, 62 (1985).
4. Dékány, I., Szántó, F., Nagy, L. Gy., *Colloid Polym. Sci.*, 266, 82 (1988).
5. Dékány, I., Marosi, T., Király, Z., Nagy, L. Gy., *Colloids Surfaces*, 49, 81 (1990).
6. Marosi T., Dékány I., *Magy. Kém. Foly.*, 96, 289 (1990).
7. Stul, M. S., Uytterhoeven, J. B., DeBock, J., *Clays Clay Minerals*, 26, 309 (1978).
8. Stul, M. S., Maes, A., Uytterhoeven, J. B., *Clays Clay Minerals*, 27, 377 (1979).
9. Stul, M. S., DeBock, J., *Clays Clay Minerals*, 33, 350 (1985).
10. Király, Z., Dékány, I., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 85, 3373 (1989).
11. Király, Z., Dékány, I., in: Mersmann, A. B., Scholl, S. E. (eds): *Fundamentals of Adsorption*. Engineering Foundation, New York, p. 425.
12. Király, Z., Dékány, I., *Colloids Surfaces*, 49, 95 (1990).
13. Malberg, P., Dékány, I., Lagaly, G., *Clay Minerals*, 24, 631 (1989).
14. Kipling, J. J., *Adsorption from Solution of Non-Electrolytes*. Academic, London, p. 58.
15. Dékány, I., Zsednai, Á., Király, Z., László, K., Nagy, L. Gy., *Colloids Surfaces*, 19, 47 (1986).
16. Király, Z., Dékány, I., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 83, 68 (1990).
17. Aveyard, R., Mitchell, R. W., *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1757 (1968).
18. Aveyard, R., Mitchell, R. W., *Trans. Faraday Soc.*, 65, 2545 (1969).
19. Herzfeld, S. H., Corrin, M. L., Harkins, W. D., *J. Phys. Chem.*, 54, 271 (1950).
20. Ekwall, P., Mandell, L., Solyom, P., *J. Colloid Interface Sci.*, 35, 266 (1971).
21. Guveli, D. E., Kayes, J. B., Davis, S. S., *Colloid Interface Sci.*, 72, 130 (1979).
22. Hayase, K., Hayano, S., *J. Colloid Interface Sci.*, 63, 446 (1978).
23. Huyskens, P., Haulait-Pirson, M. C., Hanssens, I., Mullens, J., *J. Phys. Chem.*, 84, 28 (1980).



NEUTRÁLIS POLIMEREK KOMPETITÍV ADSZORPCIÓJA  
SZILÁRD/FOLYADÉK HATÁRFELÜLETEKEN

CSEMPESZ FERENC, MÉSZÁROS RÓBERT, KOVÁCS PÉTER

(Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék,  
H-1518 Budapest 112, Pf. 32.)

**Bevezetés**

A határfelületi folyamatok számos kolloid- és felületi jelenség alapvető meghatározói, amelyek által a fázishatárokon kialakuló adszorpciós rétegek tulajdonságai (összetétele, szerkezete) célszerűen szabályozhatók.

Makromolekulák határfelületi viselkedése több vonatkozásban számottevően különbözik az ún. kis molekulák adszorpciójától. A polimer adszorpció egyik jellegzetessége, hogy a makromolekulák csak egyes láncrészeikkel, az ún. train szegmensekkel kötődnek közvetlenül a felülethez, a többi szegmens hurkok, illetve szabad láncvégek formájában a felületről az oldatba nyúlik. A kötött szegmensek időben cserélődhetnek is a felületen, és eközben hosszabb-rövidebb ideig változik az adszorbeálódott molekula konformációja /1/.

Neutrális makromolekulák szilárd/folyadék határfelületeken történő egyedi adszorpciójának igen kiterjedt a szakirodalma, de polimer elegyek adszorpciójának elméleti feldolgozása még hiányzik a szakirodalomból /2/. Különböző kémiai felépítésű polimermolekulák közös oldatból történő adszorpciójának egzakt jellemzése ugyanis az elegyadszorpciós réteg összetételén kívül a felülethez kötött szegmenshányad és az adszorpciós rétegbeli szegmenssűrűség-eloszlás pontos ismeretét is megköveteli. A kísérleti jellemzés sem nélkülözheti azonban minden egyes polimerkomponens adszorpciós izotermájának szelektív meghatározását.

Munkánkban két neutrális polimer egyidejű (szimultán kompetitív) adszorpciójának néhány jellegzetességét mutatjuk be, és módszert javasolunk a preferenciális adszorpció kvantitatív jellemzésére. Különböző molekulatömegű metilcellulóz (MC) és polivinil pirrolidon (PVP) minták adszorpcióját tanulmányoztuk a kolloidkémiai kutatásokban modell diszperzióként használt ezüst-

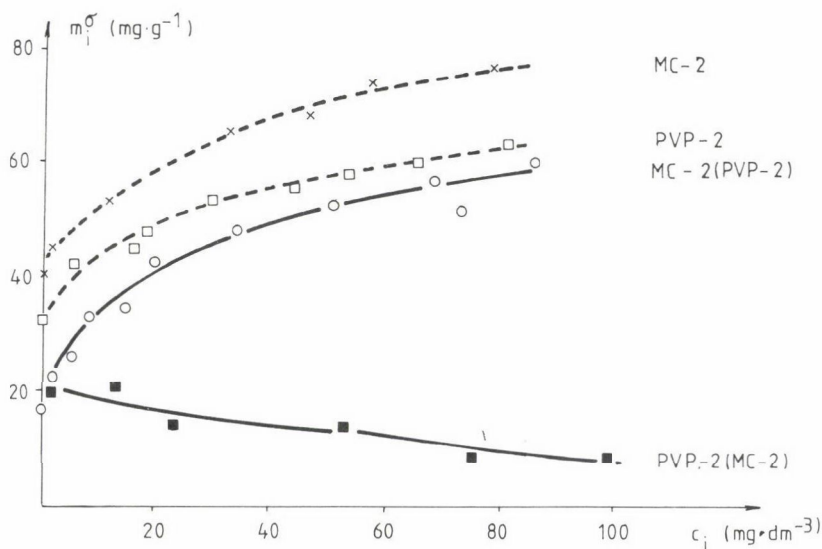
jodid szolon ( $\text{AgI}$ ), arzéntrisulfid szolon ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) és polisztirol latexen (PST). Az adszorbensek és a polimerek jellemző adatait korábbi közleményeinkben ismertettük részletesen /3, 4/.

### Kísérleti eredmények és értékelésük

A polimerek egyedi és két polimerkomponensű oldatból történő szimultán kompetitív adszorpciójának jellemzésére mindkét adszorpció módban meghatároztuk mindegyik polimer adszorpció izotermáját.

Az 1. ábrán együtt láthatók az MC-2 és PVP-2 minták 24 óra adszorpció idő után 298 K-en meghatározott egyedi (szaggatott vonalak) és 1:1 tömegarányú elegyükből kompetitív adszorpcióban felvett izotermái (folytonos vonalak). Az egységnyi szilárd anyagra vonatkoztatott polimer többleteket ( $m_i^\sigma$ ) a kérdéses polimer egyensúlyi töménységének ( $c_i$ ) függvényében ábrázoltuk. MC-2 (PVP-2) jelentése: MC-2 minta adszorpció izotermája PVP-2 jelenlétében.

Az ábra azt szemlélteti, hogy elegyből történő szimultán kompetitív adszorpció során a polimerek egyedi adszorpciójukhoz képest kölcsönösen csökkentik egymás adszorpcióját. Az adszorbeált mennyiségek viszonylagos csökke-



1. ábra. Metilcellulóz és polivinil pirrolidon adszorpció izotermái polisztirol latexen

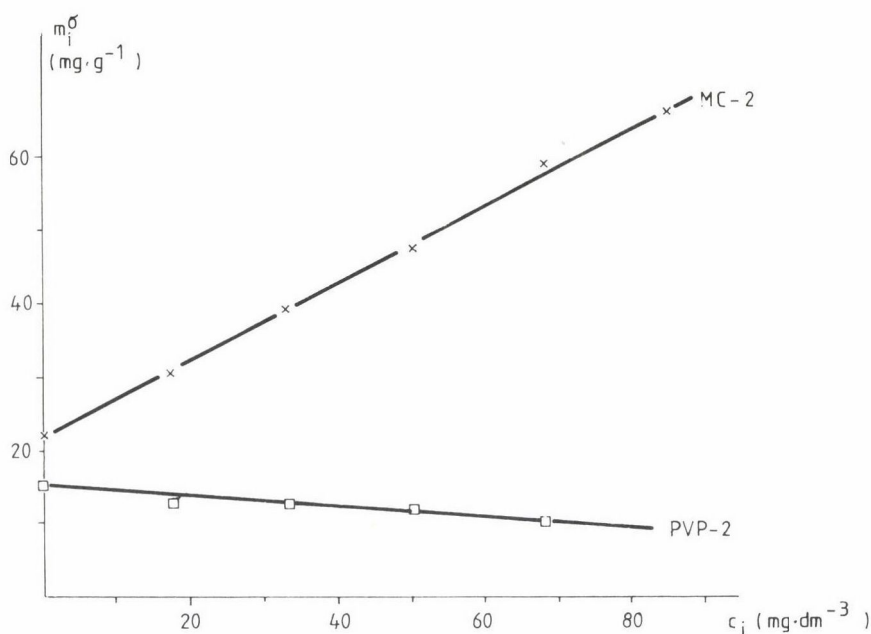
néséből megállapítható, hogy az 1:1 kiindulási arányú MC-PVP elegyből PST latexen a metilcellulóz molekulák adszorbeálódnak preferenciálisan. Az 1. ábrán az is megfigyelhető, hogy kompetitív adszorpcióban a két polimerből adszorbeálódott mennyiségek aránya a közegbeli polimertöménység növelésével ( $c_i > 0$  koncentrációknál) folyamatosan változik. Korábbi munkánkban [3] bemutattuk, hogy elegyből történő adszorpció során az adszorbeált mennyiségek a közeg összpólimer tartalmán kívül a komponensek oldatbeli arányától is függenek. Mindezek alapján nyilvánvaló, hogy adott elegyösszetételnél felvett izoterma párokból elsődlegesen az adszorpció preferencia sorrendje állapítható meg.

Célszerű tehát olyan jellemzési mód bevezetése, amely a preferenciális affinitás mértékének az elegyösszetételtől független megadását is lehetővé teszi. Erre olyan elegyizoterma párok meghatározása bizonyult megfelelőnek, amelyekben a két polimerből azonos egyensúlyi oldattöménységeknél adszorbeálódott mennyiségek hasonlíthatók össze.

Szimultán kompetitív adszorpcióban 1:1 kiindulási polimeraránynál a részecskefelületekhez különböző erősséggel kötődő makromolekulák egyensúlyi koncentrációja szükségszerűen különbözik egymástól. Az egyensúlyi koncentrációk aránya ezen túlmenően még a kezdeti összpólimer-töménységgel is változik.

Mindkét polimerre nézve azonos egyensúlyi töménység -- adott összkoncentráció mellett -- csak egy meghatározott kiindulási polimeraránynál érhető el, amelyet alapvetően a részecskefelületekért versengő molekulák adszorpció affinitásának viszonya szab meg. Ehhez, változó kezdeti polimerarányoknál, fel kell venni mindkét komponens adszorpció izotermáit, amelyek alapján (az összetartozó  $m_1^{\sigma} - c_1$  értékpárok kiválasztásával) meg lehet szerkeszteni a 2. ábrán látható elegyizoterma párokat. Az izotermák viszonylag széles töménységtartományban két lineáris szakasszal közelíthetők. Azt is szemléltetik, hogy a preferenciálisan adszorbeálódó polimer nagyobb oldattöménységeknél fokozatosan leszorítja a gyengébben kötődő komponenst a szilárd/folyadék határfelületről. Ezekből az izotermákból a két polimerből azonos egyensúlyi oldattöménységeknél adszorbeálódott mennyiségek közvetlenül megállapíthatók.

A 2. ábrán bemutatott elegyizotermák megszerkesztési módját korábbi közleményünkben [3] ismertettük részletesen. Ezek ismeretében lehetőség nyílik a preferenciális adszorpció és a részecskefelületekért versengő makromolekulák határfelületi kiszorítóképességének kvantitatív jellemzésére is. Ehhez páronként meg kell határozni a polimerkomponensek preferenciális ad-



2. ábra. MC-2 és PVP-2 minták azonos egyensúlyi polimertöménységeknél meghatározott adszorpciós izotermája polisztirol latexen

szorpciós paraméterét ( $f_1^D$ ). Az (1) jelű polimerre  $f_1^D$ -t az alábbi összefüggés alapján számítottuk:

$$f_1^D = m_1^\sigma / (m_1^\sigma + m_2^\sigma), \quad \text{ha } c_1 \text{ és } c_2 \rightarrow 0.$$

$m_1^\sigma$  és  $m_2^\sigma$  a két polimer azonos egyensúlyi koncentrációjánál meghatározott elegyzotermák  $c_i = 0$  polimertöménységre extrapolált határértékei.

Különböző molekulatömegű MC és PVP molekulák szimultán kompetitív adszorpcióban meghatározott preferencia tényezőit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

$c_i = 0$  (valójában a mérhetőség határa alatti) egyensúlyi koncentrációknál az oldatban lévő valamennyi polimermolekula a részecskefelületen adszorbeálódik. A ténylegesen adszorbeált mennyiségeket ekkor a kémiailag különböző makromolekulák adszorpciós affinitásának viszonya szabja meg. A zérus egyensúlyi töménységhez tartozó adszorbeált mennyiségek maximális értékeiből a fenti módon számított preferencia tényezők tehát valójában a polimerek adszorpciós kedvezményezettségének mértékét jelzik. Minél nagyobb egy poli-



1. táblázat

Metilcellulóz és polivinil pirrolidon molekulák kolloid diszperziókon meghatározott preferenciális adszorpciós paraméterei ( $f_1^D$ )

POLIMEREK	$M_w$ ( $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$f_1^D$				
		AgI szol	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> szol	PST latex		
MC-1	7,4	0,23	0,29	0,68		
PVP-1	3,2	0,77	0,71	0,32		
MC-2	11,4	0,22	0,27	0,68	0,63	0,60
PVP-1	3,2	—	—	0,32	—	—
PVP-2	15,3	0,78	0,73	—	0,38	—
PVP-3	55,2	—	—	—	—	0,40

mer preferenciális adszorpciós paraméterének számértéke (maximálisan 1 lehet), annál kedvezőbb az adott makromolekulák elegyből történő adszorpciója a kérdéses felületre.

A táblázat adatai azt mutatják, hogy AgI szolon és As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> szolon a polivinil pirrolidon, PST latexen pedig a metilcellulóz molekulák adszorbeálódnak preferenciálisan. A preferencia tényezők számértékében — elméleti megfontolásokkal [1] összhangban — az a tény is jól tükröződik, hogy az azonos kémiai szerkezetű polimerek közül annál kedvezőbb a makromolekulák adszorpciója a szilárd/folyadék határfelületeken, minél nagyobb a polimer molekula-tömege.

### Összefoglalás

Neutrális polimerek egyedi és két polimerkomponensű elegyekből történő szimultán kompetitív adszorpcióját tanulmányoztuk szilárd/folyadék határfelületeken. Különböző felületi tulajdonságú kolloid diszperziókon meghatároztuk a preferenciális adszorpció sorrendjét és mértékét. A kompetitív adszorpció kvantitatív jellemzésére az azonos egyensúlyi polimertöménységeknél meghatározott elegyizotermék adataiból számított preferenciális adszorpciós paramétereket használtuk.

### Summary

The adsorption from aqueous solutions of uncharged polymers and simultaneous competitive adsorption from binary polymer mixtures on colloidal dispersions was studied. From the adsorption isotherms in competitive adsorption, the order of preferential adsorption for the polymers has been determined. To characterize quantitatively the preferential affinity of the competing macromolecules for particle surfaces, preferential adsorption parameters for the polymers in pairs have also been calculated.

### Irodalom

1. G. J. Fleer, J. Lyklema, "Adsorption from solution at the Solid/Liquid Interface". G. D. Parfitt, C. H. Rochester (eds), Academic Press, London etc., 1983.
2. M. Kawaguchi, Adv. Colloid Interface Sci., 32 (1990) 1.
3. F. Csempesz, S. Rohrsetzer, Colloids and Surfaces, 11 (1984) 173.
4. F. Csempesz, S. Rohrsetzer, P. Kovács, Colloids and Surfaces, 24 (1987) 101.

## A HŐMÉRSÉKLET HATÁSA ALBUMIN ADSZORPCIÓJÁRA POLIMER FELÜLETEKEN

KISS ÉVA

(Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék,  
H-1518 Budapest 112, Pf. 32.)

### Bevezetés

A fehérjék, amfifil jellegük miatt vizes oldatból csaknem minden szilárd felületen képesek adszorbeálódni. Határfelületi viselkedésük természeti és ipari folyamatokban egyaránt meghatározó jelentőségű.

Ha az adszorbeált molekulák nemkívánatos reakciókat indítanak be, az adszorpció csökkentésére kell törekednünk. Más esetekben bizonyos fehérjék szilárd hordozón való megkötődése a kedvező. Ezeket az ellentétes követelményeket egymást követően kell kielégíteni pl. bioszenzorok előállítására, fehérjék tisztítása vagy enzimek immobilizálása során /1, 2/.

Az oldott fehérje molekula és a szilárd felület közötti kölcsönhatást, mely az adszorpcióhoz vezet, a fehérje tulajdonságai mellett a rendszer olyan paraméterei, mint a pH, hőmérséklet, elektrolit koncentráció is befolyásolják. Bár a szilárd felület jellege alapvető a fehérje–felület kölcsönhatásban, a szilárd felület hidrofobicitása és az adszorpció között közvetlen összefüggést nehéz megállapítani, amint erre Norde rámutatott /3/, mivel a felület hidrofobicitásának megváltoztatása a felület más kémiai jellemzőinek változásával jár együtt. Általában érvényesnek tűnik az a megfigyelés, hogy a hidrofób felületek több fehérjét kötnek meg, mint a hidrofílek /4–7/. Polimer felületek sorozatával végzett kísérletek ennél összetettebb következtetésre vezetnek: a diszperziós és nem-diszperziós erők egyensúlyának van meghatározó szerepe a fehérjék adszorpciójában /8/.

Az utóbbi években kiterjedten végeznek vizsgálatokat, melyek a szorbens biokompatibilitása és a fehérje adszorpció közötti kapcsolat felderítésére irányulnak. A csekély fehérje adszorpciót mutató felületek között /9–11/ fontos helyet foglalnak el azok, amelyeket nemionos, hidrofíli makromolekulák felülethez való rögzítésével állítanak elő. Poli(etilén oxid)-dal borított

felületek előállíthatók adszorpcióval, kopolimerizációval, illetve különböző felületmódosítási eljárásokkal /12–16/. A felületi réteg nem-ionos, hidrofíli jellege miatt a hidratált fehérje molekula adszorpciójának elektrosztatikus és hidrofób kölcsönhatásból származó hajtóereje minimális. Ugyanakkor a felületi réteggént alkalmazott PEO oldatbeli viselkedése arra utal, hogy a molekuláris kölcsönhatások és így a PEO szolvatációja is érzékeny a hőmérséklet és elektrolit koncentráció változására /17–19/. Így tehát a felületi PEO réteg tulajdonságai és ennek következtében a fehérje adszorpció ezen paraméterek segítségével szabályozható. Korábbi munkánkban /20/ azt találtuk, hogy a PEO-dal borított felület nedvesedőképessége és a PEO oldatbeli viselkedése között összefüggés van. Jelen vizsgálataink arra irányulnak, hogyan befolyásolja a hőmérséklet bovin szérum albumin adszorpcióját tiszta polietilén, illetve PEO-dal borított részecskék felületén. A legtöbb korábbi, fehérje adszorpcióval foglalkozó munkában adott felületi tulajdonságú adszorbenst használtak. Mi a hőmérséklet változtatásával módosítjuk az adszorbens felületének jellegét és ezáltal a kompetitív molekuláris kölcsönhatásokat.

### Kísérleti anyagok és módszerek

A bovin szérum albumint (BSA, Reanal, Cohn V. frakció) további tisztítás nélkül használtuk. A BSA fontosabb fizikai-kémiai tulajdonságai /21/: relatív molekulatömeg 66300, molekulaméret  $d = 4,2$  nm,  $l = 14,1$  nm,  $iep = 4,9-5,1$ , helixtartalom 55%, diszulfid hidak 17, tiol csoport 1, monomolekulás adszorbeált mennyiségek, oldallirányú elhelyezkedésben 2,0, végállású elhelyezkedésben  $7,2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ .

A polietilén részecskék felületének módosítására polietilénimint (relatív molekulatömeg:  $10^5-10^6$ , BASF) és poli(etilén-oxid)monometilétert (relatív molekulatömeg: 1900, Sigma) használtunk. Az egy terminális aldehid csoporttal rendelkező PEO-t Harris és mtsai /22/ által kidolgozott parciális oxidációval nyertük.

Minden más vegyszer analitikai tisztaságú, a desztillált víz pedig Elgastat UHP minőségű (vezetőképesség:  $5 \cdot 10^{-5}$  mS) volt.

Az adszorbensként alkalmazott PE por (Serva) gömb alakú részecskékből áll, a maximális részecskeméret  $d_m < 2 \cdot 10^{-5}$  m, a fő frakció pedig  $4 \cdot 10^{-6}$ ..  $< d < 6 \cdot 10^{-6}$  m. A részecskék felületét 50%-os etilalkoholban, ultrahang fürdőben gondosan megtisztítottuk. Ezt a kezelést addig ismételtük, amíg a tisztító oldat UV abszorpciója nem mutatott már további deszorbeált felület-

aktív anyagot. Az így nyert PE felület tisztaságát FTIR diffúz reflexiós és ESCA mérésekkel ellenőriztük. A gömb alakú részecskék felülete  $1 \cdot 10^4$  nagyságban (SEM) simának bizonyult. A geometriai adatokból becsült fajlagos felület  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  /23/.

A PEO-dal borított felületet a hidrofób PE részecskék korábban leírt módon /24/ végzett felületmódosításával nyertük. Az ESCA méréssel meghatározott felületi kémiai összetétel (atomarányok: S2p/C1s = 0,005, N1s/C1s = 0,026, O1s/C1s = 0,134) a PE felület PEO-dal való részleges borítottságát mutatja.

### Adszorpció

A többlet adszorpciós izotermákat az oldat fehérje koncentrációjának mérésével határoztuk meg.  $10 \text{ cm}^3$  BSA oldathoz 0,5 g adszorbenst adtunk, és állandó hőmérsékleten ( $\pm 0,5^\circ \text{C}$ ) 2 óráig kevertettük. Puffert nem használtunk, hogy elkerüljük a nagy elektrolit koncentráció befolyását a felületi réteg szerkezetére és magára az adszorpcióra. Ezt követően az adszorbenst mikroszűréssel eltávolítottuk, és BIORAD Protein Assay reagens segítségével meghatároztuk a BSA koncentrációt /25/.

### Nedvesedés

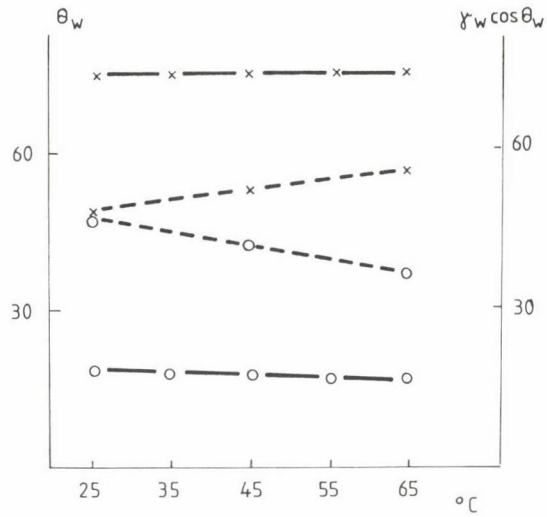
A vízzel való nedvesedést a részecskékhez hasonló módon kezelt sík felületeken határoztuk meg. A peremszögeket Wilhelmy-típusú elektromérleggel mért kapilláris erőből számítottuk. A felületkezelés peremszöggel jellemzett reprodukálhatósága  $\pm 2^\circ$  volt.

### Felület analízis

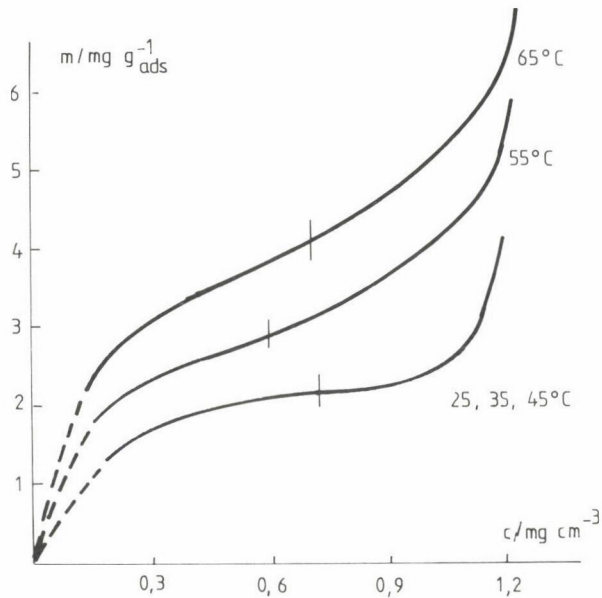
Az ESCA spektrumokat Kratos XSAM 800 spektrométerrel, Mg  $K_{\alpha 1,2}$  alkalmazásával határoztuk meg. Referencia energiaként a szén 1s elektronjának kötési energiája (284,6 eV) szolgált. A mennyiségi analízishez Evans és mtsai által megadott /26/ relatív érzékenységi tényezőket használtuk. A csúcsfelbontást Kratos DS300 program segítségével végeztük.

## **Eredmények**

Az 1. ábrán a PE és a PEO-dal borított felületek nedvesedését mutatjuk be különböző hőmérsékleten.  $\theta_w$ -t a haladó és hátráló víz peremszögekből Wolfram és Faust szerint /27/ számítottuk ki. A nedvesedési feszültség,

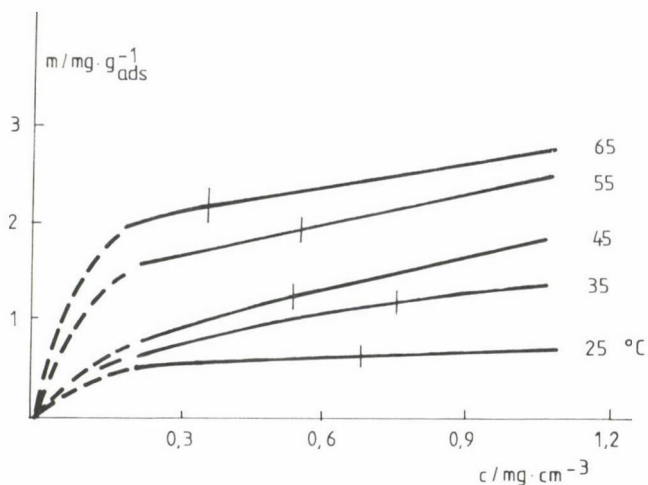


1. ábra. PE (—) és PEO-dal borított felület (---) nedvesedési tulajdonságai: víz peremszög,  $\theta_w$  (o) és nedvesedési feszültség  $\gamma_w \cos \theta_w$  (x) különböző hőmérsékleteken



2. ábra. BSA adszorpciója PE felületen különböző hőmérsékleteken

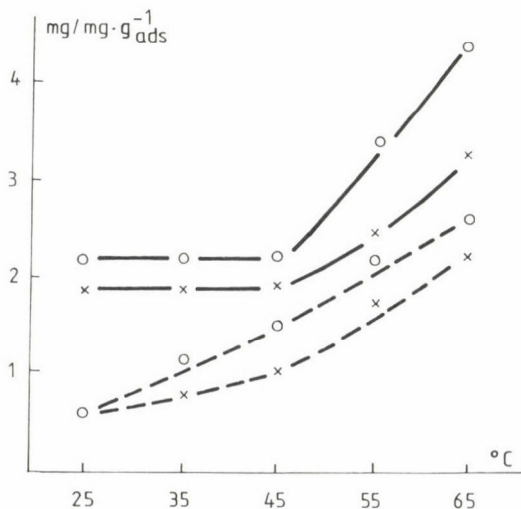




3. ábra. BSA adszorpciója PEO-dal borított felületen különböző hőmérsékleten

a nedvesedés hajtóereje,  $\gamma_w \cos \theta_w$ , a peremszög mellett magában foglalja a hőmérséklettől szintén függő víz felületi feszültség értéket is.

A PE hidrofób jellege, összhangban korábbi eredményekkel [28], a vizsgált hőmérséklet tartományban nem változik. A nedvesedési feszültség enyhe csökkenése a folyadék felületi feszültségének hőmérsékletfüggéséből adódik.



4. ábra. A 0,4 (x) és a 0,8 (o) mg·cm<sup>-3</sup> egyensúlyi koncentrációnál adszorbeálódott BSA mennyiség változása a hőmérséklettel PE (—) és PEO-dal borított (---) felületeken

Ezzel szemben a PEO-dal borított felület nedvesedése különböző hőmérsékleten eltérő. A nedvesedési feszültség csökkenése a hőmérsékletet  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra növelve meghaladja a  $10\text{ mN/m}$ -t. A felület hidrofobitása a PEO vizes oldatbeli teta állapotát megközelítve növekszik. A változás ebben a tartományban folyamatos /20/.

A PE felületre meghatározott adszorpciós izotermákat, az adszorbeált többlet mennyiségeket ( $m$ ) tüntettük fel a 2. ábrán az egyensúlyi BSA koncentráció ( $c$ ) függvényében. A  $25$ ,  $35$  és  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on kapott izotermák nem különböznek egymástól szignifikánsan. A plató érték jól egyezik az oldalirányú monomolekulás rétegnek megfelelő ( $2\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ) adszorbeált mennyiséggel.  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  felett a PE nagyobb mennyiségű fehérjét adszorbeál, különösen nagy fehérje koncentrációk esetében. Az izoterma alakja is más, nem alakul ki plató a közepes koncentrációknál.

A BSA adszorpciója a PEO-dal borított felületen eltérő képet mutat (3. ábra). Ezen a felületen sokkal kisebb a fehérje adszorpció mértéke, mint a hidrofób PE-en:  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on a teljes koncentráció tartományban  $0,6\text{ mg}\cdot\text{g}_{\text{adsz.}}^{-1}$  körüli érték. A hőmérséklet növekedésével az adszorbeált mennyiség növekszik, de még  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on is alig haladja meg a PE által  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on megkötött BSA mennyiségét.

A 4. ábrán két különböző egyensúlyi BSA koncentrációhoz tartozó adszorbeált többletet tüntettünk fel a hőmérséklet függvényeként. A két adszorbenst összehasonlítva egyértelmű eltérés mutatkozik a hőmérsékletfüggés jellegében. A PE-n  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig nincs változás, míg a PEO-dal borított felületen a hőmérséklet növekedésével folyamatos az adszorpció növekedése.

## Értékelés

A fehérjék adszorpciója nagymértékben függ a molekulák oldatbeli viselkedésétől /29/. A hőmérséklet változása a molekula szerkezeti átrendeződését okozhatja, és aggregációhoz is vezethet. A BSA termikus denaturálódása és kicsapódása jól ismert folyamat. A BSA más fehérjékhez hasonlítva igen hajlamos a kigombolyodásra /3/. A molekulán belüli hidrofób kölcsönhatás következtében a legtöbb hidrofób csoport a fehérje belsejében helyezkedik el. Mivel az egyéb szerkezettrögzítő tényezők gyengék, a melegítés vagy adszorpció könnyedén konformáció változást idéz elő.

Bár a BSA kicsapódása  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on  $1,6\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ -nél kisebb koncentrációban nem következik be /30/, a denaturálódási folyamat alacsonyabb hőmérsékleten megkezdődik. DSC-vel végzett termikus denaturálódási vizsgálatok szerint

/31, 32/ a kigombolyodási átmenet középhőmérséklete  $65,3^{\circ}\text{C}$ . Termikus denaturálódási hőmérsékletként a kigombolyodási folyamat kezdetét jelölik meg, ami az izoelektromos pontban  $55^{\circ}\text{C}$ -nak adódott. Ez az irreverzibilis termikus denaturálódás a szabad tiol csoportok molekulák közötti hídképzésének tulajdonítható.

Hidrofób felületen, amelyen a PE is, az adszorpció által kiváltott konformáció változás nagymértékű lehet /33, 34/. A részlegesen kigombolyodott fehérje molekulák a legtöbb polimer felületen tömör illeszkedésű monoréteget képeznek, és általában csaknem irreverzibilisen kötődnek /15, 31, 35/. Ezen felületi denaturálódás során a fehérje belseje a hidrofób felület felé irányul, és a jelentős szerkezeti változás hozzájárul az adszorpció hajtóerejéhez. Ennek a mechanizmusnak egyik bizonyítéka az adszorpció következtében lecsökkent helix tartalom /36/.

Mindezek alapján a hőmérséklet hatása összetett a BSA adszorpciójára. Az alacsonyabb hőmérsékleteken jellemző izoterma monomolekulás réteg kialakulására utal. Amint elérjük azt a hőmérsékletet, amelyen megkezdődik az oldott BSA molekula konformáció változása, erősen növekvő adszorpciót tapasztalunk. A hőmérsékletet  $65^{\circ}\text{C}$ -ra növelve csaknem megkétszereződik az adszorbeált mennyiség. Ez a viselkedés flexibilis fehérjék általános jellemzője, és hasonló a polimer membránokra kapott eredményekhez /37/.

A megnövekedett adszorpció oka lehet a monomolekulás réteg átrendeződése is (tekintve a végállású adszorpcióval kialakuló monomolekulás rétegnek megfelelő felületi koncentráció értéket), de valószínűbb magyarázat a felületi aggregáció, amint azt  $\beta$ -laktoglobulin esetében is tapasztalták /29/. A kigombolyodási hőmérséklet és az adszorpció növekedés hőmérsékleti határának egybeesése ez utóbbit támasztja alá.

Más képet mutat a BSA adszorpció PEO-dal borított felületen. A lánc egyik végén a felülethez rögzített, mobilis, erősen hidratált PEO molekulák jelentős mértékben csökkentik a fehérjék megkötődését /15, 38/. Az adszorbeált mennyiség még magasabb hőmérsékleten sem haladja meg lényegesen a monomolekulás rétegnek megfelelő értéket,  $25^{\circ}\text{C}$ -on pedig a hidrofób PE felületen kötődő mennyiségnek csupán kb. 1/3-a. A PEO-felület hidrophil jellege miatt a BSA felületi aggregációja nem valószínű. Az adszorpció jellegében nincs lényeges változás a fehérje denaturálódási hőmérséklete közelében, ami szintén arra utal, hogy az adszorpció mechanizmusában a konformáció változásnak és a felületi aggregációnak csekély szerepe lehet. Az adszorbeált mennyiség hőmérséklettel való növekedése a vizsgált tartományban egyenletes.

Ehhez hasonlóan változik a PEO-felület hidrofobitása is, amit a peremszög-mérés mutat.

A PE és PEO-dal borított felületeken tanulmányozott fehérje adszorpció hőmérséklettel való változása nem csupán a BSA denaturálódását tükrözi, hanem jelzi az adszorbens tulajdonságának, a felülettel való kölcsönhatásnak a változását is a különböző hőmérsékleteken.

### Összefoglalás

Bovin szérum albumin adszorpcióját tanulmányoztuk polietilén és poli(etilén oxid)-dal borított részecskék felületén a 25 és 65 °C közötti hőmérséklet tartományban. A PE nagy mennyiségű fehérjét adszorbeál. A denaturálódási hőmérséklethez közeledve az adszorpció erőteljesen növekszik, ami felületi aggregációnak tulajdonítható. A hidrofíl jellegű PEO-felületen lényegesen kevesebb BSA kötődik meg, és eltérő a hőmérséklet hatása is az adszorpcióra.

### Summary

Adsorption of bovine serum albumine onto bare polyethylene and poly(ethylene oxide)-grafted PE particles was studied at different temperatures in the range of 25–65 °C. PE adsorbs high amount of protein. Considerable increase in the adsorbed amount was found approaching the denaturation temperature indicating surface aggregation. A lower degree of protein adsorption and different temperature effect were obtained for the hydrophilic PEO-grafted surface.

### Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönettel tartozik Dr. Bertóti Imrének (MTA Szervetlen Kémiai Kutató Laboratórium), Dr. Kereszturi Gábornak (KKKI) és Dr. C.-G. Gölandernek (Kabi Pharmacia, Svédország) a felületanalitikai vizsgálatokban nyújtott segítségükért és értékes tanácsaikért. A munka az OTKA (1991/2164) támogatásával készült.

### Irodalom

1. Affinity Chromatography, Principles and Methods, Pharmacia, Uppsala, 1983.
2. Bergström, K., Holmberg, K., Colloids Surfaces **63** (1992) 273.
3. Norde, W., Adv. Colloid Interface Sci. **25** (1986) 267.
4. Paynter, R. W., Ratner, B. D., in: Surface and interfacial aspects of biomedical polymers. J. D. Andrade (ed.), Plenum, N. Y., 1985, vol. 2. p. 189–216.
5. Penners, G., Priel, Y., Silberberg, A., J. Colloid Interface Sci. **80** (1981) 437.
6. Jönsson, U., Malmqvist, M., Rönnerberg, I., J. Colloid Interface Sci. **103** (1985) 360.
7. Elwing, H., Welin, S., Askendal, A., Nilsson, U., Lundström, I., J. Colloid Interface Sci. **119** (1987) 203.
8. Baszkin, A., Lyman, D. J., J. Biomed. Mat. Res. **14** (1980) 393.



9. Andrade, J. D. (ed.), Surface and interfacial aspects of biomedical polymers, Plenum, N. Y., 1985. vol. 2.
10. Andrade, J. D. (ed.), Polymer Surface Dynamics, Plenum, N. Y., 1988.
11. Ratner, B. D., Paynter, R. W., in: Polyurethanes in biomedical engineering. Eds: H. Plank, G. Egbers, R. Syre. Elsevier, Amsterdam, 1984.
12. Kumakura, M., Kaetsu, I., J. Mater. Sci. Lett., 2 (1983) 605.
13. Gregonis, D. E., Burger, D. E., van Wagenen, R. A., Hunter, S. K., Andrade, J. D., Trans. 2nd Congress on Biomaterials. Washington, D.C., 1984, p. 266.
14. Nagaoka, S., Mori, Y., Takiuchi, H., Yokota, K., Tanazawa, H., Nishiumi, N., Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 24 (1983) 1.
15. Gölander, C.-G., Kiss, É., J. Colloid Interface Sci. 121 (1988) 240.
16. Costello, de L. B. A., Luckham, P. F., Tadros, Th. F., Colloids Surfaces 34 (1988/89) 301.
17. Kjellander, R., Florin, E., J. Chem. Soc. Far. Tr. I. 77 (1981) 2053.
18. Claesson, P. M., Kjellander, R., Stenius, P., Christenson, H. K., J. Chem. Soc. Far. Tr. I. 82 (1986) 2735.
19. Claesson, P. M., Gölander, C.-G., J. Colloid Interface Sci. 117 (1987) 366.
20. Kiss, É., Gölander, C.-G., Colloids Surfaces 58 (1991) 263.
21. Peters, T. J., Adv. Protein Chem. 37 (1985) 161.
22. Harris, J. M., Struck, E. C., Case, M. G., Paley, M. S., Yalpani, M., van Alstine, J. M., Brooks, D. E., J. Polym. Sci. 22 (1984) 341.
23. Sándor, I., M. Sc. Thesis, Eötvös Univ., Budapest, 1990.
24. Kiss, É., Gölander, C.-G., Eriksson, J. Ch., Progr. Colloid Polymer Sci. 74 (1987) 113.
25. Bradford, M. M., Analytical Biochemistry 72 (1976) 248.
26. Evans, S., Pritchard, R. D., Thomas, J. M., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 14 (1978) 341.
27. Wolfram, E., Faust, R., in: Wetting and Adhesion (ed.: J. F. Padday). Acad. Pr., London, 1984. p. 213.
28. Tadros, M. E., Hu, P., Adamson, A. W., J. Colloid Interface Sci. 49 (1974) 184.
29. Nylander, T., Ph. D. Thesis, Univ. Lund, 1987.
30. MacRitchie, F., J. Colloid Interface Sci., 45 (1973) 235.
31. Walhgren, M. C., Paulsson, M. A., Arnebrant, T., Colloids Surfaces (1992 submitted).
32. Paulsson, M. A., Ph. D. Thesis, Univ. Lund, 1990.
33. Jönsson, U., Ivarsson, B., Lundström, I., Berghem, L., J. Colloid Interface Sci. 90 (1982) 148.
34. Söderquist, M. E., Walton, A. G., J. Colloid Interface Sci. 75 (1980) 386.
35. Arnebrant, T., Ph. D. Thesis, Univ. Lund, 1987.
36. Norde, W., Favier, J. P., Colloids Surfaces 64 (1992) 87.
37. Dillman, W. J. Jr., Miller, I. F., J. Colloid Interface Sci. 44 (1973) 221.
38. Jeon, S. I., Lee, J. H., Andrade, J. D., de Gennes, P. G., J. Colloid Interface Sci. 142 (1991) 149.





FÉM-OXID-SZOLOK ADSZORPCIÓJA OXID ADSZORBENSEKEN

PÁRKÁNYINÉ BERKA MÁRTA, CSOBÁN KATALIN, JOÓ PÁL

(KLTE Kolloidkémiai Tanszék, 4010 Debrecen, Pf. 31.)

A kolloidstabilitást leíró DLVO elméletet számos kutató továbbfejlesztette és a mai formájában sikeresen alkalmazta a heterokoaguláció /1–5/, a szoladszorpció és deszorpció leírására /6–13/.

Ezt az állandó érdeklődést egyrészt a szubmikron méretű anyagok egyre szélesebb körű és mégis egyre különlegesebb alkalmazása eredményezi (kolloid katalizátorok, kolloid félvezetők), másrészt az, hogy a diszperziós kolloidok nagy felületük és így erős adszorpciós képességük következtében jelentős szerepet játszanak a különböző ionok, molekulák, szennyezők mozgásában, ami a talajkémia és a környezeti kémia egyik kulcskérdése.

A kutatások döntően a talaj és a felszíni vizek leggyakoribb természetes alkotóinak, vas-oxid, kvarc, alumínium-oxid sajátságainak vizsgálatára irányulnak.

A felületek sajátságait többnyire elektrokinetikus mérésekkel vagy potenciometrikus titrálásokkal vizsgálják.

A hidratált oxidfelület tulajdonságait befolyásoló specifikus ionadszorpciót a felületi funkciós csoportok és az oldatban lévő ionok között kialakuló felületi komplexek képződésével értelmezték. Párhuzamot vonva az oldatreakciók és a felületi reakciók között, ezek a felületi komplexek a látószólagos stabilitási állandókkal jellemezhetők, amelyek függenek az ionerősségtől, az adszorbeált ionfajtától és az adszorbeáló oxid kémiai összetételétől, az egységnyi felületen lévő felületi hidroxilcsoportok számától stb. /14–28/.

Számos kutató vizsgálta a megfelelő fém-oxid-szol képződését (a hidrolízis során kialakuló egyensúlyokat, a hidroxo-komplexek, oligomerek, polimerek, góccok, ill. csapadék képződését), stabilitását és a szol oldódásának körülményeit (savas és/vagy komplexképző közegben, redukáló- vagy oxidálószer jelenlétében).



oldatban lévő hidrolizáló fémionok, oligomerek (1. ábra a., b.) adszorpciója, ill. specifikus anioncsere (1. ábra e'.) nem befolyásolják.

Számos próbálkozás történt bonyolultabb, "valós" rendszerek kísérleti vizsgálatára. Ilyen jellegű kutatás része ez a munka is.

### Kísérleti módszerek

A szoladszorpció kinetikáját radioizotópos nyomjelzéses technikával vizsgáltuk /16/. A centrifugacsőbe bemért adszorbenst a szükséges összetételű oldattal előkevertettük (20 perc), majd hozzáadtuk a radioizotóppal jelzett szolt ( $t = 0$  időpont). Megfelelő idő után az adszorbenst centrifugálással (1-2 perc) ülepítettük, és az oldat radioaktivitását  $\gamma$ -szcintillációs NaI(Tl) lyukkristállyal mértük.

### Kísérleti eredmények és értékelésük

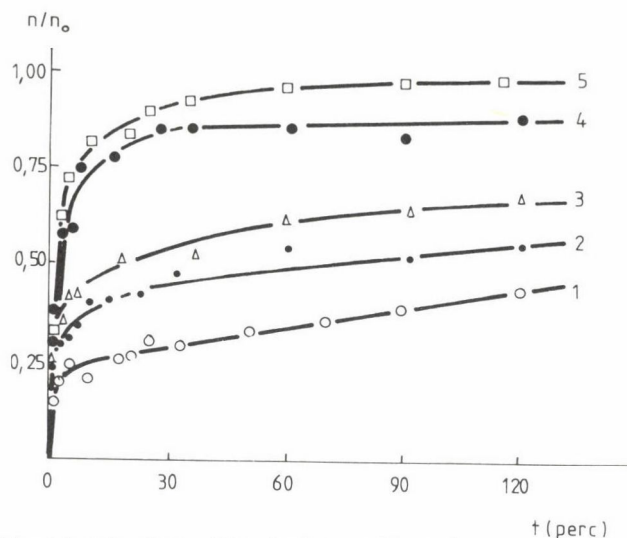
Az ismert elméletek adszorpcióra való alkalmazhatóságát vizsgáltuk. Így a Langmuir-izotermát az adszorpciós egyensúly leírására, valamint a DLVO elméletet az elektrolit hatás értelmezésére.

Króm-hidroxid-szol és vas-oxid-hidroxid-szol adszorpció sebességét és az egyensúlyban megkötött szol mennyiségét mértük mind alumínium-oxidon, mind kvarcon pH 3,3 és pH 5,5 között. Ebben a pH-tartományban a szolok pozitív, az alumínium-oxid adszorbens pozitív, míg a kvarc negatív felületi töltések.

A szol és az adszorbens azonos felületi töltése esetén a DLVO elméletből számított stabilitási arány csökken és az egyensúlyi adszorbeált szolrészecskék száma nő az elektrolit koncentrációjának növelésével a vegyértéktől függően (Hardy—Schulze-szabály). Különböző előjelű felületi töltések esetén az elektrolit hatása ellentétes: az elektrolitkoncentráció növelése az adszorpciót csökkenti, vagyis a stabilitási arányt növeli, és csökkenti az adszorbeált szol mennyiségét.

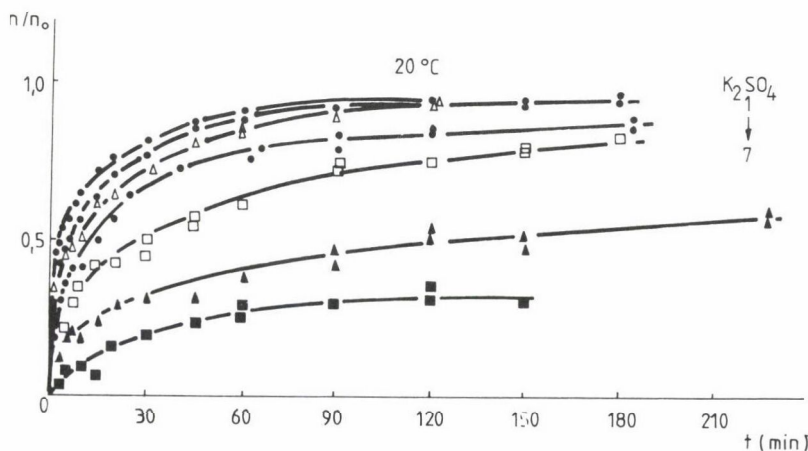
#### Króm-hidroxid-szol adszorpciója

A 2. ábra mutatja a pozitív króm-hidroxid-szol adszorpcióját pozitív alumínium-oxidon. A relatív adszorbeált szolrészecskék egyensúlyi mennyisége és az adszorpció sebességi állandója a kálium-nitrát koncentráció növelésével nő. Ellentétes irányú változás figyelhető meg a pozitív króm-hidroxid-



2. ábra. Króm-hidroxid-szol adszorpciója alumínium-oxidon;  $n/n_0$ : a  $t$  időpontban adszorbeálódott szol relatív mennyisége;  $\text{pH} = 4,5$ ; kezdeti szolkonzentráció:  $C_0 = 6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ ; alumínium-oxid tömege:  $0,3 \text{ g}$ ;  $T = 293 \text{ K}$ ;  $\text{KNO}_3$  koncentrációk,  $\text{mol dm}^{-3}$ : (1)  $0$ , (2)  $5 \cdot 10^{-4}$ , (3)  $2,5 \cdot 10^{-3}$ , (4)  $5 \cdot 10^{-2}$ , (5)  $1 \cdot 10^{-2}$

szol negatív felületi töltésű szilikagélén (Cromosorb W) vagy kvarcon történő adszorpciójakor. Az egyensúlyban adszorbeált szol részecskék mennyisége és az adszorpció sebességi állandója csökken növekvő elektrolit koncentrá-



3. ábra. Króm-hidroxid-szol adszorpciója szilikán;  $n/n_0$ : a  $t$  időpontban adszorbeálódott szol relatív mennyisége;  $\text{pH} = 5,5$ ; kezdeti szolkonzentráció:  $C_0 = 6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ ; adszorbens tömege:  $0,1 \text{ g}$ ;  $T = 293 \text{ K}$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  koncentrációk,  $\text{mol dm}^{-3}$ : (1)  $0$ , (2)  $5 \cdot 10^{-5}$ , (3)  $2,5 \cdot 10^{-4}$ , (4)  $1 \cdot 10^{-3}$ , (5)  $2,5 \cdot 10^{-3}$ , (6)  $5 \cdot 10^{-3}$ , (7)  $1 \cdot 10^{-3}$



cióval. Kálium-szulfát kisebb koncentrációban okoz hasonló változást (fordított Hardy–Schulze-szabály). Az adszorbeálódott króm-hidroxid-szol változását az idővel, különböző kálium-szulfát koncentrációknál a 3. ábra mutatja. Számítva a kölcsönhatási potenciálokat és a stabilitási arányokat a króm-hidroxid-szol (alumínium-oxid és króm-hidroxid-szol) kovasav adszorbens rendszerekben az elmélet ( $\log W = f / \log c_{el}$ ) és a kísérleti tapasztalat ( $-\log k_{ads} = f / \log c_{el}$ ) összhangban volt.

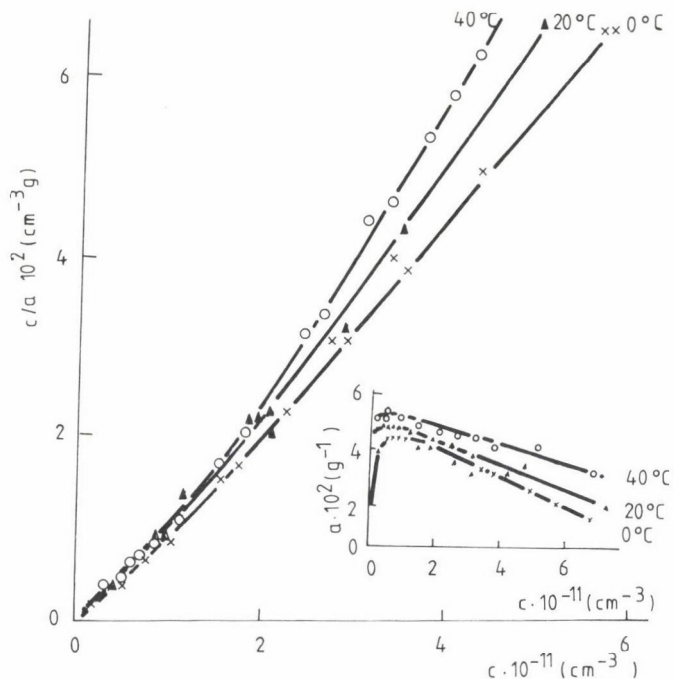
#### Vas-oxid-hidroxid-szol adszorpciója alumínium-oxidon és kvarcon

Az adszorpció, hasonlóan az előző rendszerekhez, formailag leírható volt a Langmuir-izotermával, azaz a fajlagos adszorbeált vas-oxid-hidroxid-szol az egyensúlyi szol koncentráció függvényében telítési görbét mutat (lineáris ábrázolásban egyenest ad). A pozitív vas-oxid-hidroxid és pozitív alumínium-oxid felületek kölcsönhatása is, hasonlóan a pozitív króm-hidroxid-szol és pozitív alumínium-oxid felületek kölcsönhatásához, leírható a DLVO elmélettel.

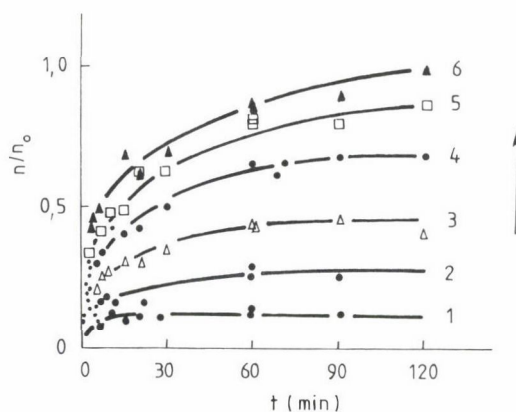
A pozitív vas-oxid-hidroxid-szol adszorpciójakor a negatív kvarc felülete már az ultraszűrletben megváltozik a pH-tól, ill. adott pH-n a szol/adszorbens aránytól függően. Az izotermák eltérnek az ideálistól, alacsonyabb hőmérsékleten nagyobb mértékben, ahogyan ezt a 4. ábra mutatja.

Az ultraszűrletben lévő hidrolízistermékek mennyisége és aránya ( $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)^{2+}$ ,  $Fe(OH)^+$ ,  $Fe_2(OH)_2^{4+}$ ,  $Fe_3(OH)_4^{5+}$ , jellemző méretű és töltésű polimerek stb.) a pH-tól függ. A különböző vasionok egy része megkötődhet a kvarcon, és a borítottságtól függően megváltoztathatja a felület sajátságát. Ezen ionféleségek mennyisége pH = 3,3–3,6 között már elegendő a kvarc áttöltéséhez. Ha az ultraszűrlethez az előkeverés során további vas-kloridot adunk, pótolva az adszorbeálódott ionokat, a fajlagos adszorbeált szol mennyisége független lesz a szol/adszorbens aránytól, a Langmuir-féle ábrázolás egyenest ad. Ekkor azonban az elektrolit hatása a szoladszorpcióra olyan, mint az azonos töltésű szol és adszorbens rendszerekben (vas-oxid-szol vagy króm-hidroxid-szol alumínium-oxid adszorbensen), ahol a szol adszorpció sebességi állandója az indifferens elektrolit koncentrációjának növelésével nő (5. ábra). A pozitív króm-hidroxid-szol és negatív kovasavgél rendszerben hasonló kísérleti körülmények között nem figyelhető meg az adszorbens áttöltődése.

Az ultraszűrletben lévő hidrolízistermékek közül nem dönthető el egyértelműen, hogy melyik ionféleség okozza a kvarc áttöltődését. Az áttöltődés



4. ábra.  $\alpha$ -FeO(OH) szol 1 g SiO<sub>2</sub>-n történő adszorpciójának Langmuir-izotermája; pH = 5; C az egyensúlyi szolkoncentráció (cm<sup>-3</sup>) és  $\alpha$  a látszólagos specifikusan adszorbeált mennyiség (g<sup>-1</sup>) /beékelte ábra:  $a = f(c)$ /



5. ábra.  $\alpha$ -vas-oxid-hidroxid-szol adszorpciója az idő függvényében.  $n/n_0$  a t időpontban adszorbeálódott szol relatív mennyisége; kezdeti szolkoncentráció:  $c_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ; adszorbens tömege: 1 g; pH = 3,6; kezdeti Fe(III)-ion koncentráció:  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koncentrációk, mol dm<sup>-3</sup>: (1) 0, (2)  $2,5 \cdot 10^{-6}$ , (3)  $5 \cdot 10^{-6}$ , (4)  $1 \cdot 10^{-5}$ , (5)  $2 \cdot 10^{-5}$ , (6)  $3 \cdot 10^{-5}$

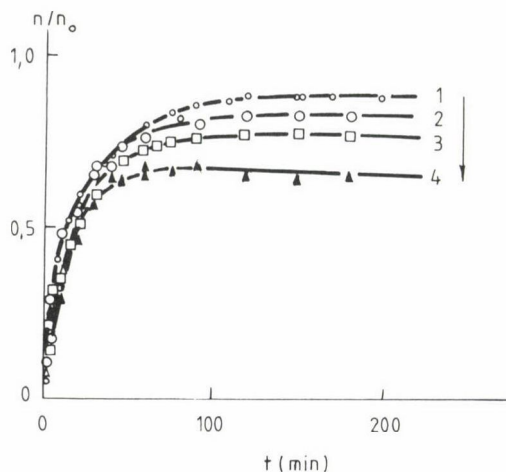


nem tulajdonítható az elhanyagolható koncentrációban jelen lévő  $\text{Fe}^{3+}$ -ionnak (a  $\text{Fe}^{3+}$  koncentráció pH 5-nél:  $10^{-9}$  mol/dm<sup>3</sup>, pH 3,5-nél:  $10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>).

A különböző szol/adszorbens rendszereket összehasonlítva levonhatjuk azt a következtetést, hogy a vas-oxid-szol kvarc (vagy szilikagél) rendszerben mutatkozó eltérés a különböző töltésű és méretű ionok adszorpciójából adódik (1. ábra b., c.), amelynek oka nem lehet csupán az adszorbens ellentétes töltése. Az ionoknak a határfelületen való adszorpciójukor döntő coulomb, szolvatációs és specifikus kémiai adszorpciós kölcsönhatások közül az utóbbi (a felületi komplex erőssége) ebben a rendszerben olyan nagy /29/, hogy lehetővé válik az ultraszűrletben lévő ionféleségek adszorpciója.

Az oldatban és a határfelületen lévő egyensúlyok komplexképző ionok jelenlétében megváltoztathatók (1. ábra e.). Ilyen specifikus hatást tapasztaltunk fluoridion jelenlétében.

A 6. ábra mutatja, hogy az egyensúlyban megkötött vas-oxid-hidroxid-szol mennyisége csökken a kálium-fluorid koncentrációjának növelésével. Ezzel ellentétesen, ugyanolyan körülmények között az indifferens kálium-klorid vagy kálium-nitrát növeli az egyensúlyban megkötött szol mennyiségét. A fluoridion specifikus hatása az adott rendszerben erős komplexképző, ill. adszorpciós képessége alapján értelmezhető. A fluoridion ioncserére képes nemcsak az oldott vas-hidroxid ionfajták, hanem a határfelületeken (szol, adszorbens) lévő felületi komplexek hidroxil-csoportjaival is /15, 16, 24, 30/.



6. ábra.  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  szol adszorpciója az idő függvényében.  $n/n_0$  a  $t$  időpontban adszorbeált szol relatív mennyisége; kezdeti szolkoncentrációk,  $c_0 = 1,5 \cdot 10^{-11}$  mol/dm<sup>3</sup>; adszorbens tömege: 0,04 g szilika; pH = 3,6; KF koncentrációk, mol/dm<sup>3</sup>: (1) 0, (2)  $5 \cdot 10^{-4}$ , (3)  $1 \cdot 10^{-3}$ , (4)  $2 \cdot 10^{-3}$

A fluoridion koncentrációjától függően megváltoznak mind a felületek, mind az ultraszűrletben lévő hidrolízis termékek töltésviszonyai és így adszorpciós sajátságai is. A fluoridion-koncentráció / szol-koncentráció / adszorbens mennyiség arányaitól függően nő vagy csökken az adszorbeált szol mennyisége.

A fluoridion specifikus hatása másodlagos kémiai folyamatoknak tulajdonítható, és a szoladszorpció ebben a rendszerben nem írható le az elektromos kettősréteg-kölcsönhatások alapján.

### Összefoglalás

Króm-hidroxid-szol és vas-oxid-szol adszorpcióját vizsgáltuk alumínium-oxid és kvarc (szilikagél) adszorbenseken. A szolok stabilitására vonatkozó DLVO elméletet és az adszorpcióra vonatkozó Langmuir-izoterma alkalmazhatóságát néztük a szoladszorpcióra. Az adszorpciót meghatározó legfontosabb paraméter az adszorbens felületi sajátsága, amit a pH-n kívül az oldatban lévő hidrolízis termékek vagy komplexképző anionok is befolyásolnak. A pozitív króm-hidroxid-szol/pozitív alumínium-oxid adszorbens és a pozitív króm-hidroxid-szol/negatív szilikagél adszorbens, ill. a pozitív vas-oxid-szol/pozitív alumínium-oxid adszorbens rendszerekben az ionok specifikus adszorpciója nem változtatja meg az adszorbens eredeti felületét. Ezekben a rendszerekben az indifferens elektrolit hatása a DLVO elmélettel értelmezhető, a Langmuir-izoterma linearizált formája egyenest ad. A vas-oxid-szol/kvarc rendszerben az ultraszűrletben lévő ionok adszorpciója miatt jelentősen megváltozik a kvarc felülete, megfelelő arányok mellett áttöltődik. Ezt a folyamatot a mindkét felületen (szol, adszorbens) ioncserére képes fluoridionnal befolyásolhatjuk. Erre a bonyolult rendszerre már nem alkalmazhatók a klasszikus elméletek.

### Summary

The adsorption of chromium hydroxide sol and iron oxide sol were investigated on oxide type adsorbents by radioisotopic method. We examined the suitability of DLVO theory of colloid stability and the Langmuir adsorption isotherm for description of adsorptions of sols. The most important parameter determining the adsorption is the surface property of the adsorbent, which is determined by the pH and by the hydrolysis products or complex forming agents, too. In the system of positive chromium oxide sol/positive aluminium oxide adsorbent and one of positive chromium oxide sol/negative silica gel adsorbent; and in the system of positive iron oxide sol/positive aluminium oxide adsorbent, respectively; the specific adsorption of the ions does not change the original properties of the surface. The effect of indifferent electrolyte can be interpreted by DLVO theory in these systems, the linearised form of the Langmuir isotherm gives a straight line. In the system of iron oxide sol/quartz surface of quartz is changed considerably because of the adsorption of ions in the ultrafiltration, in the case of proper ratio it can be recharged. This process can be influenced by fluoride ion which can exchange on both surfaces (sol, adsorbent). The classic theories are not suitable for this complicated system.

1. E. Ruckenstein, D. C. Prieve: *AIChE J.* 20, 1178 (1976).
2. R. D. Harding: *J. Colloid Interface Sci.* 40, 164 (1972).
3. R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Fuerstenau: *Trans. Faraday Soc.* 62, 1638 (1966).
4. E. Barouch: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 84, 3093 (1988).
5. H. Kihira, N. Ryde, E. Matijevic: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 2379 (1992).
6. A. Buzágh, E. Kneppo: *Kolloid Z.* 82, 150 (1938).
7. C. R. O'Melia, W. Stumm: *J. Colloid Interface Sci.* 3, 437 (1967).
8. R. J. Kuo, E. Matijevic: *J. Colloid Interface Sci.* 78, 407 (1980).
9. A. G. Davies: *J. Colloid Interface Sci.* 28, 48 (1968).
10. M. Párkányi-Berka, I. Mádi: *Acta Chim. Hungarica* 125, 695 (1988).
11. M. Párkányi-Berka, I. Mádi: *Acta Chim. Hungarica* 125, 705 (1988).
12. R. Demchak, E. Matijevic: *J. Colloid Interface Sci.* 31, 257 (1969).
13. M. Párkányi-Berka, P. Joó: *Colloid Surfaces* 49, 165 (1990).
14. P. W. Schindler: *Pure & Appl. Chem.* 63, 1697-1704 (1991).
15. F. J. Hingston, A. M. Posner, J. P. Quirk: *J. Soil. Sci.* 23, 177 (1972).
16. F. J. Hingston, R. J. Atkinson, A. M. Posner, J. P. Quirk: *Nature (London)* 215, 1459 (1967).
17. F. J. Hingstone, A. M. Posner, J. P. Quirk: *Adv. Chem. Ser.* 79, 82 (1968).
18. D. E. Yates, T. W. Healy: *J. Colloid Interface Sci.* 52, 222 (1975).
19. M. A. Blesa, A. J. G. Maroto, A. E. Regazzoni: *J. Colloid Interface Sci.* 99, 32 (1984).
20. G. C. Bze, M. McEvoy, M. A. Malati: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1, 2311 (1983).
21. R. Paterson, H. Rahman: *J. Colloid Interface Sci.* 94, 60 (1983); 97, 423 (1984); 98, 494 (1984).
22. J. A. Davis, R. O. James, J. O. Leckie: *J. Colloid Interface Sci.* 63, 480 (1978).
23. Stumm, C. P. Huang, S. R. Jenkins: *Croat. Chem. Acta* 42, 223 (1970).
24. L. Sigg, W. Stumm: *Colloids Surfaces* 2, 101 (1981).
25. W. Stumm, R. Kunnert, L. Sigg: *Croat. Chem. Acta* 53, 291 (1980).
26. W. Stumm, G. Furrer, D. Kuntz: *Croat. Chem. Acta* 56, 593 (1983).
27. P. W. Schindler, B. Fürst, B. Dick, P. U. Wolf: *J. Colloid Interface Sci.* 55, 469 (1976).
28. P. W. Schindler, E. Wälti, B. Fürst: *Chimia* 30, 107 (1976).
29. R. O. James, T. W. Healy: *J. Colloid Interface Sci.* 40, 42 (1972); 40, 53 (1972); 40, 65 (1972).
30. R. Paterson, A. M. Smith: *J. Colloid Interface Sci.* 124, 581 (1988).



TENZIDIONOK FÉMOXID SZOLRÉSZECSESKÉKEN VALÓ MEGKÖTŐDÉSE.  
AZ EGYENSÚLYI ÁLLANDÓ MEGHATÁROZÁSA

KABAINÉ FAIX MÁRTA, GYULASI OTTOKÁR\*

(ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék, H-1518 Budapest 112, Pf. 32.,

\*Budapesti Állatorvostudományi Egyetem, H-1078 Budapest, István u. 2.)

**Bevezetés**

Vizes közegű diszperziók és ionos tenzidek közötti specifikus kölcsönhatást általában a Stern--Langmuir adszorpciós modell /1--3/ alapján tárgyalják. Az adszorpciós szabadenergia-változásnak az elektromos paraméterektől független, csak a tenzid--szilárd felület kölcsönhatására jellemző ún. kémiai vagy specifikus komponensét a Stern--Langmuir egyenlet segítségével számítják /3--5/. Az eljárás számos olyan egyszerűsítést foglal magába, amelyek valós rendszereknél nem áll fenn. Feltételezi például, hogy a tenzidadszorpció során a felületi töltéssűrűség nem változik, valamint azt, hogy az izoelektromos pontnál a Stern-rétegben a tenzidionok mellett az anorganikus ionok mennyisége elhanyagolható.

Az utóbbi tíz-húsz évben sok kísérleti és elméleti próbálkozás történt az egyszerű anorganikus ionok fénoxid/víz határfelületen való megkötődési mechanizmusának feltárására. A folyamat leírására számos ún. felületi ionpár, ill. felületi komplexképződési modellt /6--12/ alkottak. E modellek mindegyike arra az alapgondolatra épül, hogy a közeg ionjai és a hidratált oxid felület "aktív" hidroxil csoportjai között reakciók játszódnak le. A modellek a kémiai termodinamikai tárgyalásnál alkalmazott egyszerűsítések és az elektromos kettősréteg szerkezetére vonatkozó hipotézisek tekintetében térnek el egymástól.

Munkánk célja a dodecil-szulfát anion vas(III)-hidroxid felületen való megkötődésének kvantitatív jellemzése volt. Alkalmazva ionos tenzidre a komplexképződési modellek alapkonceptióját, eljárást közlünk a megkötődési folyamat egyensúlyi állandójának kísérleti meghatározására.

## Elmélet

Fémoxid/elektrolitoldat határfelületen a felületi töltés kiépülését és a töltött felületi csoportok és az ellenionok közötti ionpárképződést az alábbi egyensúlyok jellemzik:



ahol  $\text{SOH}$ ,  $\text{SOH}_2^+$  és  $\text{SO}^-$  a semleges, pozitív és negatív töltésű felületi hidroxil csoport,  $\text{A}^-$  és  $\text{K}^+$  egy 1:1 elektrolit anionja és kationja.  $\text{SOH}_2 - \text{A}$  és  $\text{SO-K}$  felületi ionpárok.

Abban a pH tartományban, amelyben  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$  (1) és (2) reakciók mellett (1.a) és (2.a) elhanyagolhatók.

Ha anionos tenzid is jelen van a rendszerben, ami kis koncentrációnál monoréteg formájában kötődik a felülethez, akkor (2) és (3) mellett a felületi ionos csoportok és a tenzid fejcsoportja közötti ionképződési egyensúlyt is figyelembe kell venni:



ahol  $\text{T}^-$  tenzid anion,  $\text{SOH}_2 - \text{T}$  felületi ionpár.

Az (1), (2) és (3) reakciók  $K(\text{H})$ ,  $K(\text{A})$  és  $K(\text{T})$  egyensúlyi állandói:

$$K(\text{H}) = \frac{a_{\text{SOH}_2^+}}{a_{\text{SOH}} \cdot a_{\text{H}^+}} \quad (4)$$

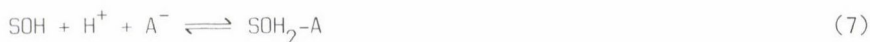
$$K(\text{A}) = \frac{a_{\text{SOH}_2 - \text{A}}}{a_{\text{SOH}_2^+} \cdot a_{\text{A}^-}} \quad (5)$$

$$K(\text{T}) = \frac{a_{\text{SOH}_2 - \text{T}}}{a_{\text{SOH}_2^+} \cdot a_{\text{T}^-}}, \quad (6)$$

ahol  $a_i$  a komponensek aktivitása.



Az anorganikus ellenionok megkötődési folyamatát (1) és (2), a tenzidét (1) és (3) egyenlet összegeként írhatjuk fel:



Davis és mtsai /7-9/ terminológiája szerint (7) és (8) egyenletek felületi komplexképződési reakciók, melyek egyensúlyi állandói:

$$K(\text{A})^* = K(\text{H}) \cdot K(\text{A}) \quad (9)$$

$$K(\text{T})^* = K(\text{H}) \cdot K(\text{T}) \quad (10)$$

Jellemezzük az anorganikus és tenzidionoknak a szilárd felülettel való kölcsönhatásának viszonylagos nagyságát a  $K(\text{T})/K(\text{A})$  hányadossal.

Az (1)–(10) egyenletek és az  $a_i = \gamma_i \cdot c_i$  figyelembevételével:

$$\frac{K(\text{T})^*}{K(\text{A})^*} = \frac{K(\text{H}) \cdot K(\text{T})}{K(\text{H}) \cdot K(\text{A})} = \frac{K(\text{T})}{K(\text{A})} = \frac{[\text{SOH}_2\text{-T}] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{SOH}_2\text{-A}] \cdot [\text{T}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{SOH}_2\text{-T}} \cdot \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{SOH}_2\text{-A}} \cdot \gamma_{\text{T}^-}}, \quad (11)$$

ahol  $\gamma_i$  és  $c_i$  az  $i$ -edik komponens koncentrációja és aktivitási koefficiense.

Hogy  $K(\text{T})/K(\text{A})$  hányadost kísérleti adatokból számíthassuk, feltételezzük, hogy az izoelektromos pontnál a kötött ellenionok mindegyike ionpárt képez, a nem kötöttek pedig egyenletesen oszlanak el az oldatban. Azaz izoelektromos feltételek között az ellenionok megkötődését homogén reakcióként kezeljük.

Jelöljük  $Q$ -val az alábbi koncentráció hányadost:

$$Q = \frac{[\text{SOH}_2\text{-T}] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{SOH}_2\text{-A}] \cdot [\text{T}^-]} \quad (12)$$

Az izoelektromos pontnál  $Q$  ( $Q = Q_{\text{iep}}$ ) csak kísérletileg meghatározható adatokat tartalmaz.

Figyelembe véve, hogy híg oldatokban  $\gamma_{\text{A}^-} \sim \gamma_{\text{T}^-} \sim 1$ , és hogy ha a felületi ionpárkoncentráció tart nullához, akkor  $\gamma_{\text{SOH}_2\text{-A}} / \gamma_{\text{SOH}_2\text{-T}} \longrightarrow 1$

$$\frac{K(A)}{K(T)} = \lim_{Q_{iep}} \frac{[SOH_2-A] + [SOH_2-T]}{[SOH_2-T]} \longrightarrow 0 \quad (13)$$

összefüggés alapján a mérési adatokból extrapolációval meghatározható  $K(A)/K(T)$ .

Ha  $K(A)$ -t Davis és mtsai /7/ módszerével független kísérlettel meghatározzuk, a tenzid felületi ionpároképződési egyensúlyi állandója  $K(T)$  és a folyamat standard szabadenergiája  $\Delta G^0 = -RT \ln K(T)$  számítható.

## Kísérlet

### Anyagok

A vas(III)-hidroxid szolt Graham-módszerrel állítottuk elő. A részecskék BET felülete  $284 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  volt. A szol nulla felületi töltésű pontja  $\text{pH}_0 = 8,4 \text{ pH}$ , a  $2,5 \text{ g dm}^{-3}$  töménységű szol felületi töltéssűrűsége  $\sigma^0 = 52,6 \mu\text{C cm}^{-2}$ , a kloridion koncentrációja  $3,9 \text{ mM}$  volt. A felületi töltéssűrűséget NaOH adalékkal változtattuk. A nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) EPIKOL LZ gyártmányú volt, amit 1:1 térfogatarányú benzol:etanol elegyből való át-kristályosítással tisztítottunk.

### Módszerek

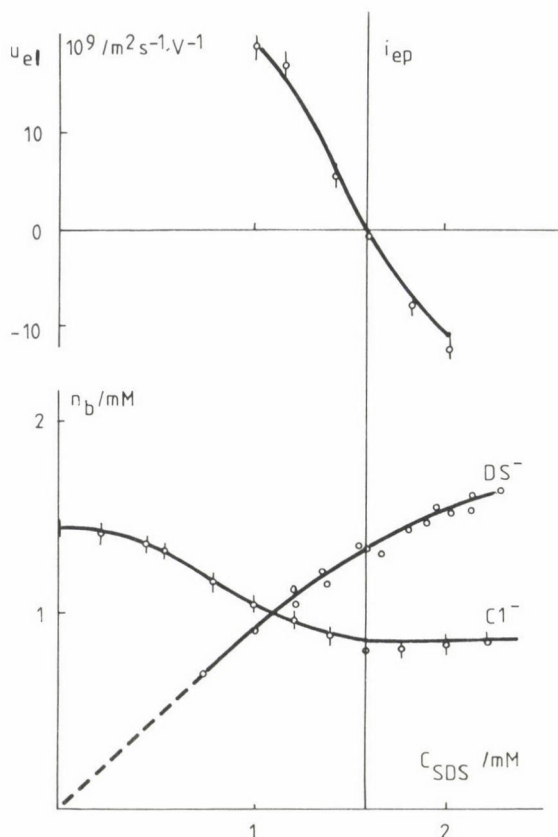
A szolrészecskéken megkötött tenzid és kloridion mennyiséget  $n_b(\text{DS})$  és  $n_b(\text{Cl})$ -t az össztöménység és az egyensúlyi töménység különbségéből számítottuk. Az egyensúlyi tenzid koncentrációt kétfázisú titrálással, a kloridion-koncentrációt potenciometrikus módszerrel mértük.

A szolrészecskék elektroforetikus mozgékonyágát mikroelektroforetikus módszerrel, USA gyártmányú zeta-méterrel határoztuk meg.

A potenciometrikus méréseket Radelkis OP-208 típusú pH-méterrel végeztük.

### Mérési eredmények és értékelés

Az 1. ábra -- tipikus példaként -- egy adott felületi töltéssűrűségű szolra vonatkozó mérések eredményeit mutatja. A szol tenzidkoncentrációjának függvényében ábrázoltuk a részecskék elektroforetikus mozgékonyágát és a megkötött tenzid és kloridion mennyiségét egységnyi oldattérfogatra vonatkoztatva ( $n_b/\text{mM}$ ).



1. ábra. A szolrészecskék elektroforetikus mozgékonyasága  $u_{elf}$  és a felületen kötött ionok koncentrációja  $n_b$  a nátrium-dodecil-szulfát koncentráció függvényében.  $\sigma^0 = 23,3 \mu\text{Ccm}^{-2}$

Az ábrából következik, hogy a tenzidionok az elektromos kettősréteg kloridionjait csak részben képesek lecserélni. Az izoelektromos pont elérése után a kötött  $\text{Cl}^-$ -ionok mennyisége a további tenzidion-megkötődés mellett állandó marad.

Az 1. táblázatban négy különböző felületi töltéssűrűségű szolra vonatkozó adatok szerepelnek. Az első három oszlopban a tenzidet nem tartalmazó szolok felületi töltéssűrűsége  $\sigma^0$ , a felületi töltés koncentrációk  $n(\text{P})$  és a pH-k láthatók. A többi adat az izoelektromos állapotra vonatkozik. Az utolsó oszlopban a (12) egyenlet alapján az  $[\text{SOH}_2\text{-A}] = n_b(\text{Cl})$  és  $[\text{SOH}_2\text{-I}] = n_b(\text{DS})$  azonosságok figyelembevételével számított értékek szerepelnek.

A táblázat adataiból kitűnik, hogy a tenzid megkötődés pH növekedést idéz elő ( $\text{pH} < \text{pH}_{iep}$ ), jelezve, hogy a folyamat protonmegkötődéssel, a felületi töltés növekedésével jár (1. (7) egyenlet).

1. táblázat

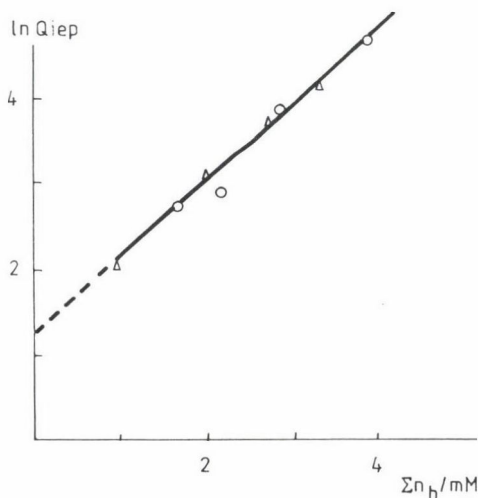
Különböző felületi töltéssűrűségű szol jellemző adatai kiindulási és izoelektromos állapotban

Kezdeti állapot				Izelektromos állapot						
$\sigma^0 / \mu\text{Ccm}^{-2}$	$n(P) \text{ mM}$	pH	$\text{Cl}^-$	$n_b / \text{mM DS}^-$	$\Sigma n_b$	$\text{Cl}^-$	$C_e / \text{mM DS}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{pH}_{\text{iep}}$	$Q_{\text{iep}}$
52,6	3,87	4,0	1,55	2,37	3,92	2,35	0,03	2,4	4,2	111,9
35,5	2,6	5,6	1,10	1,81	2,91	2,85	0,09	3,2	5,8	51,3
23,2	1,70	6,0	0,87	1,36	2,23	3,03	0,24	3,8	6,4	19,8
17,0	1,25	6,4	0,63	1,06	1,69	3,27	0,34	3,8	6,6	16,7

Az iep-nál ionszelektív elektróddal, potenciometrikusan megmértük a nátriumion-koncentrációt, ami a mérési hibán (+ 8%) belül megegyezett a tenziddel és a NaOH-dal bevitt nátriumion-töménységgel. Az 1. táblázatban a számított értékek szerepelnek. Az iep-ban tehát a nátrium co-ion megkötésével nem kell számolnunk.

A 2. ábrán a kísérleti adatokból számított  $Q_{\text{iep}}$  érték logaritmusát az iep-nál megkötött ellenionok koncentrációjának függvényében ábrázoltuk. Az ábrán több, itt nem ismertetett mérési sorozatból nyert értéket is feltüntetünk. A függvény lineáris extrapolációjával kapott tengelymetszetből (13) egyenlet szerint  $K(\text{DS})/K(\text{Cl})$  értéket számíthatjuk.

$K(\text{Cl})$ -t a szol három NaCl koncentrációnál (4, 40 és 400 mM) felvett potenciometrikus titrálási görbéiből határoztuk meg.



2. ábra. A  $\ln Q_{\text{iep}}$  vs.  $\Sigma n_b$  függvény lineáris extrapolációja

## 2. táblázat

A dodecil-szulfát és kloridionok felületi reakcióinak egyensúlyi állandói és a standard szabadenergia-változás értékei  $2,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  töménységű vas(III)-hidroxid szolon

Felületi reakciók	$K / K^*$	$\Delta G^0 / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Proton megkötés (1) egyenlet	$K(P) = 2,5 \cdot 10^6$	- 36,3
Ionpárképződés (2) egyenlet	$K(Cl) = 44,7$	- 9,4
(3) egyenlet	$K(DS) = 144,5$	- 12,3
Komplexbépződés (7) egyenlet	$K(Cl)^* = 1,1 \cdot 10^8$	- 45,7
(8) egyenlet	$K(DS)^* = 3,5 \cdot 10^8$	- 48,6

A felületi ionpárképződési és felületi komplexképződési folyamatok egyensúlyi állandóit és a standard szabadenergia-változás értékeit a 2. táblázatban foglaltuk össze.

## Összefoglalás

Ionos tenzid és vizes közegű fénoxid közötti kölcsönhatás leírására a felületi ionpárképződési modell alapkoncepcióját alkalmaztuk. A tenzidion és az egyértékű anorganikus ellenion felületi ionpárképződési állandójának arányát kísérletileg meghatározható mennyiségekből: azaz izoelektromos állapotban az oldatban lévő és a felületen kötődő ellenionok koncentrációjából, lineáris extrapoláció alkalmazásával számítottuk. Az anorganikus ionok egyensúlyi állandóját Davies-féle technikával, potenciometrikus titrálással határoztuk meg. A kísérleteket vas(III)-hidroxid szollal és nátrium-dodecil-szulfát tenziddel végeztük.

## Summary

An approach based on the conception of surface ion pair formation model is used to interpret the binding of surfactant ions on metal oxide surface. Experiments was performed on iron hydroxide sol and SDS surfactant. The binding constant was calculated from concentration of counter ions at iep by applying linear extrapolation.

## Irodalom

1. G. D. Parfitt, C. H. Rochester: "Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface". Academic Press, 1983.
2. D. K. Chattoraj, K. S. Birdi: "Adsorption and the Gibbs Surface Excess". Plenum Press, New York and London, 1984.

3. D. N. Rubingh, P. M. Holland: "Surfactant Science Series: Cationic Surfactants". Vol. 37. Physical Chemistry.
4. R. H. Ottewill, M. C. Rastogi, A. Watanabe: Trans. Faraday Soc. 56 (1960), 84; 56 (1960), 880.
5. H. M. Rendall, A. L. Smith, L. A. Williams: J. C. S. Faraday Trans. I. 75 (1979), 669.
6. R. O. James, J. A. Davis, J. O. Leckie: J. Colloid Interface Sci. 65 (1978), 331.
7. J. A. Davis, R. O. James, J. O. Leckie: J. Colloid Interface Sci. 63 (1978), 480.
8. J. A. Davis, J. O. Leckie: J. Colloid Interface Sci. 67 (1978), 90.
9. J. A. Davis, J. O. Leckie: J. Colloid Interface Sci. 74 (1980), 32.
10. D. E. Yates, S. Levine, T. W. Healy: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 70 (1974), 1807.
11. R. O. James, G. A. Parks: Surf. Colloid Sci. 12 (1982), 119.
12. K. F. Hayes, J. O. Leckie: J. Colloid Interface Sci. 115 (1987), 569.



KADMIUM—KALCIUM KATIONCSERE-REAKCIÓ VIZSGÁLATA  
BENTONITON PERKLORÁT- ÉS KLORIDANIONOK JELENLÉTÉBEN

HARGITAI-TÓTH ÁGNES, MÉSZÁROS-KATONA MÁRTA

(Bessenyei György Tanárképző Főiskola, Kémia Tanszék, 4400 Nyíregyháza, Pf. 166.)

### Bevezetés

A kadmium a természetben mint a cinkércek kísérő eleme fordul elő, azokban átlagos mennyisége 1-3%. Míg a cink az élő szervezet számára esszenciális mikroelem, a kadmium az állati és emberi szervezetre nézve nagymértékben mérgező. Veszélyessége abban rejlik, hogy a növények könnyen felhalmozzák szervezetükben a mérgezés minden tünete nélkül.

A levegő, a víz és a talaj kadmiumszennyeződésének forrásai: a nagyolvasztókból és erőművekből származó légköri lerakódás, fémbevonatok, festékek, használt katalizátorok, galvániszap, gumiabroncsok, foszfortartalmú műtrágyák stb. A vizek és a talajoldat kadmiumkoncentrációját a szorpciós folyamatok hatásosan képesek csökkenteni. A kadmium táplálékláncba történő beépülése így lelassítható, mivel elsősorban azok a kémiai formák lépnek be a biológiai ciklusba, amelyek eleve az oldatfázisban vannak.

A bentonit magas montmorillonittartalmú agyagásvány. A kalcium-montmorillonit a talajokban is előfordul, nagy specifikus felülettel és magas kationcserélő kapacitással rendelkezik.

A szorpciós folyamatokat, köztük a kationcserét, többek között az is befolyásolja, hogy milyen anionok fordulnak elő az oldatban. Ebben a munkában megvizsgáljuk, hogyan befolyásolja a Cd-Ca kationcsere-reakciót két különböző komplexképző hajlammal rendelkező anion, a perklorát- és a kloridion.

### Anyagok és módszerek

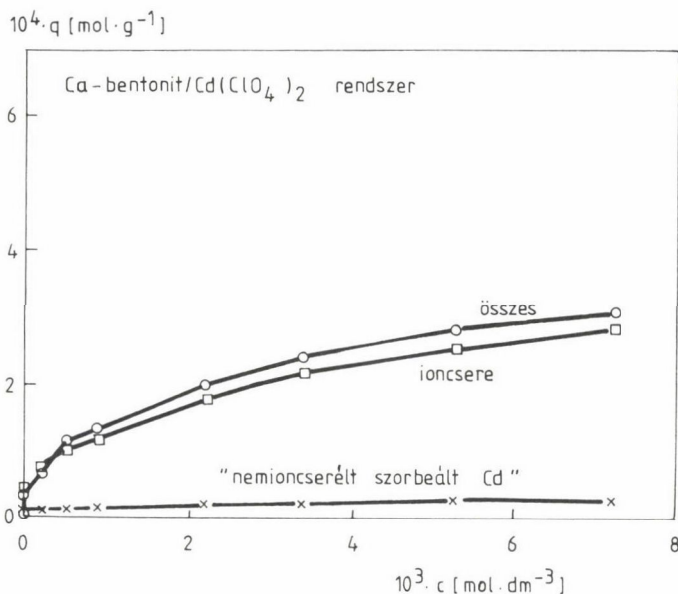
A kísérletekhez Istenmezejéről származó kalcium-montmorillonitot használtunk, melynek kationcserélő kapacitása 97 mmol/100 g és kicserélhető kalciumtartalma 47 mmol/100 g volt.

A finomra őrölt kalcium-bentonitot desztillált vízhez adtuk, és 30 percig rázattuk a fázisok közötti oldódási egyensúly elérése céljából 25 °C-on. A szilárd:folyékony fázis tömegarány 1:400 volt. Majd a  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  és  $\text{CdCl}_2$  oldatok különböző mennyiségeit adtuk a szuszpenzióhoz. A kezdeti koncentráció  $1 \cdot 10^{-5}$  M és  $8 \cdot 10^{-3}$  M között változott. Kétórás reakcióidő után a fázisokat centrifugálással szétválasztottuk. Az oldatok pH-ját megmértük, valamint azok Cd- és Ca-tartalmát AAS módszerrel meghatároztuk.

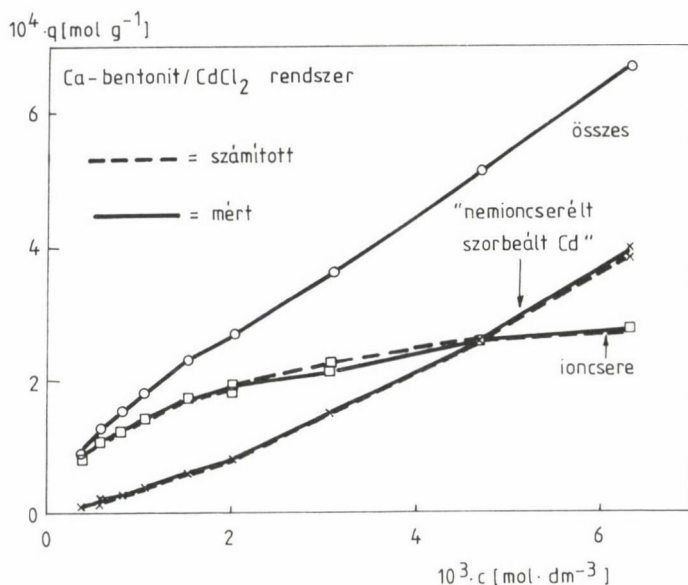
### Eredmények és diszkusszió

Az 1. ábrán (Ca-bentonit/ $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  rendszer) és a 2. ábrán (Ca-bentonit/ $\text{CdCl}_2$  rendszer) a szorbeált Cd (q) különböző típusait ábrázoltuk a Cd koncentráció (c) függvényében. A teljes megkötődött kadmiumtartalmat a kezdeti és egyensúlyi koncentrációk különbségéből számítottuk ki. Az oldatba került Ca megadja az ioncserélt Cd mennyiségét, mivel ioncsere-reakció esetén a kationok ekvivalens mennyiségei cserélődnek ki a fázisok között. Következésképpen a kalciumion az ioncsere "indikátor" ionjának (1) tekinthető.

Ha a határfelületről kilépő Ca mennyisége kisebb, mint az oda belépő Cd teljes mennyisége, azt jelenti, hogy ioncserén kívül más szorpciós folyama-



1. ábra. A szorbeált Cd különböző típusai perklorát-anion esetén



2. ábra. A szorbeált Cd különböző típusainak mért és számított értékei kloridionok jelenlétében

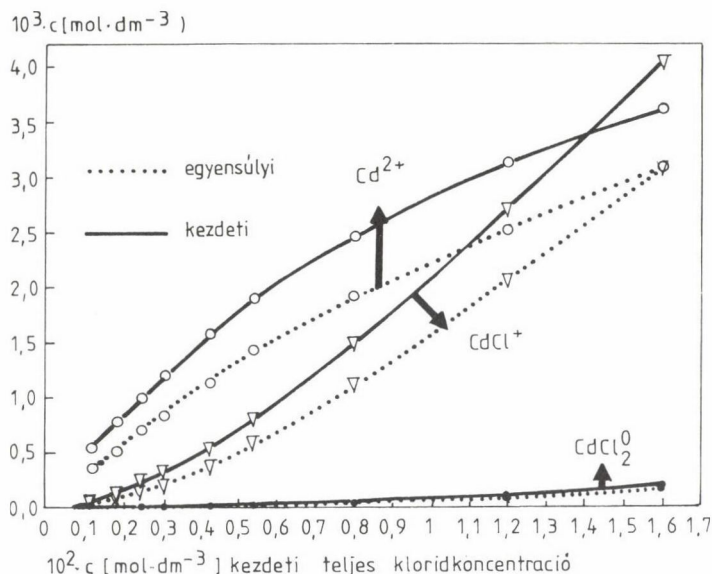
tok is lejátszódtak. A kettő különbségét "nemioncserélt szorbeált kadmiumnak" tekintettük. Az 1. ábra alapján megállapítható, hogy a nemioncserélt Cd körülbelül 6%-a a kationcserélő kapacitásnak a Ca-bentonit/Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> rendszerben. Ez a mennyiség valószínűleg a montmorillonit élein található felületi hidroxilcsoportokon kötődött meg nagy szelektivitással /2/.

Ezzel szemben a Ca-bentonit/CdCl<sub>2</sub> rendszerben a 2. ábra adatai azt mutatják, hogy a megkötődött Cd teljes mennyisége a legnagyobb kezdeti koncentrációjú oldat esetén 35%-kal nagyobb, mint a két vegyértékű kationra vonatkozó kationcserélő kapacitás. A "nemioncserélt Cd" mennyisége pedig nagyobb, mint az ioncsere-reakcióban részt vevőé.

A tapasztalatok értelmezését elősegíti, ha figyelembe vesszük azt, hogy az oldatokban is lejátszódhatnak olyan reakciók, melyek következtében megváltoznak a határfelületi folyamatok. Ennek érdekében érdemes megvizsgálni a szabad kationok és különböző komplex formáinak megoszlását.

A ClO<sub>4</sub>-ion komplexképzési hajlama nagyon kicsi. Ezzel szemben a kloridioné jelentős mértékű ( $\lg K^0 = 1,98$  a  $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}^+$  reakcióra és  $\lg K^0 = 2,60$  a  $\text{Cd}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_2$  reakcióra /3/).

A kadmium különböző kémiai fajtáinak koncentrációját a kiindulási és az egyensúlyi oldatokban a kezdeti összes kloridkoncentráció függvényében a 3. ábra mutatja.



3. ábra. A  $\text{Cd}^{2+}$ -ion, a  $\text{CdCl}^+$ -ion és a  $\text{CdCl}_2^0$  koncentrációja a kezdeti összes kloridkoncentráció függvényében a kiindulási és az egyensúlyi oldatokban

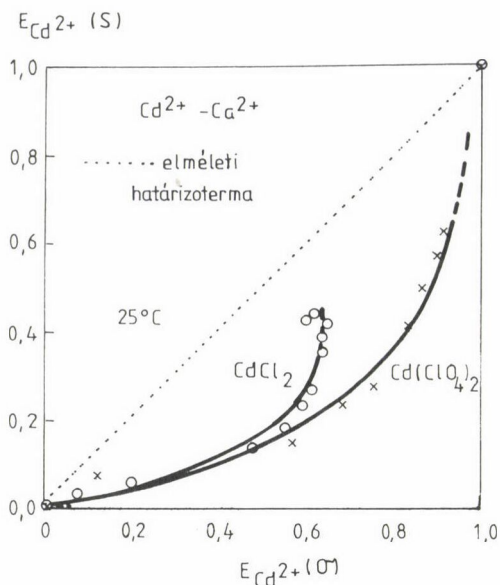
A 2. ábrán szereplő mennyiségeket két különböző módon tüntettük fel: (a) a kísérleti adatok alapján; (b) a 3. ábrán bemutatott koncentrációkból kiszámítva. A 2. ábra számított adatai azt mutatják, hogy a  $\text{Cd}^{2+}$ -ionok kezdeti és egyensúlyi koncentrációinak különbsége megegyezik az ioncserereakcióban megkötődött kadmium mennyiségével; a  $\text{CdCl}^+$  kezdeti és egyensúlyi koncentrációinak különbsége pedig megadja az előzőekben "nemioncserélt szorbeált" anyagként értelmezett kadmium mennyiségét.

Tehát a két kationos rendszer ( $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Ca}^{2+}$ ) átalakult három kationos rendszerre ( $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{CdCl}^+$ - $\text{Ca}^{2+}$ ) a növekvő kloridkoncentrációval. Ennélfogva feltételezzük, hogy mind a  $\text{Cd}^{2+}$ -, mind a  $\text{CdCl}^+$ -ionok egymással párhuzamosan kationcserereakcióban vesznek részt, melyet a kationcseré izotermák segítségével jellemezzünk.

A  $\text{Cd}^{2+}$ -ionok kationcseré izotermái a Ca-bentonit/ $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  és a Ca-bentonit/ $\text{CdCl}_2$  rendszerben a 4. ábrán láthatók a következő reakcióra:



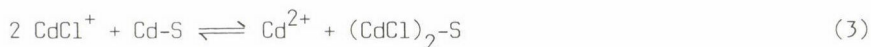
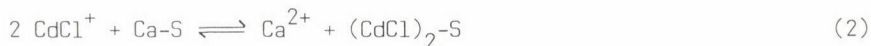
ahol S a montmorillonit határfelülete. Az ábrán az abszcissa a kadmiumionok ekvivalens törtje az oldatban  $/E_{\text{Cd}}(o)/$ , az ordináta pedig a kadmium ekviva-



4. ábra. A  $\text{Cd}^{2+}$ -ionok kationcsere izotermái a Ca-bentonit/ $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  és a Ca-bentonit/ $\text{CdCl}_2$  rendszerben

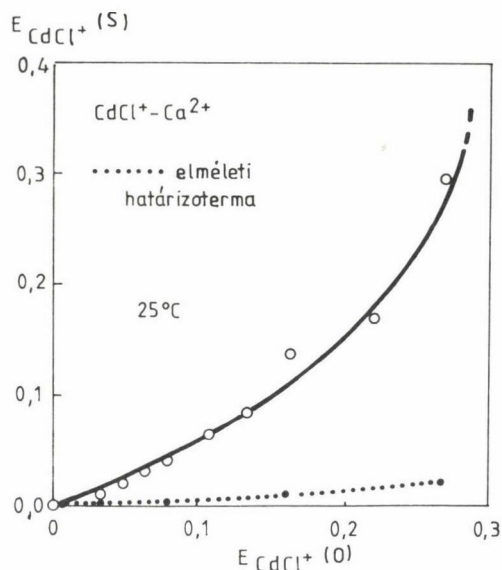
lens törtje  $E(s)/E(o)$  a határfelületen /4/. Az izotermák mindkét rendszerben majdnem azonosak 0,5  $E_{\text{Cd}}(o)$  értékig. Ezután elkülönülnek egymástól, mivel az oldat és a határfelület összetétele különböző lesz a két rendszerben. A 4. ábra pontozott vonala az azonos vegyértékű kationok ioncsere-reakciójára vonatkozó elméleti határizotermát jelenti. Az izotermák az elméleti határizoterma alatt helyezkednek el, ami azt jelenti, hogy a bentonit a  $\text{Ca}^{2+}$ -ionokat részesíti előnyben mind a  $\text{ClO}_4^-$ , mind a  $\text{Cl}^-$  aniont tartalmazó rendszerben /4/.

A  $\text{CdCl}^+$  komplexion a következő párhuzamos reakciókban helyettesíti a Ca-Cd-bentonit (ami az (1) egyenlet szerint képződött) kicserélhető  $\text{Ca}^{2+}$ - és  $\text{Cd}^{2+}$ -ionjait:



A kationcsere izotermákat az 5. ábra mutatja. A pontozott vonal az egy és két vegyértékű kationok közötti ioncsere-reakcióra vonatkozó elméleti határizotermát jelenti, ami ez esetben függ az oldat koncentrációjától /5/. A  $\text{CdCl}^+$ -ionra vonatkozó izoterma pontjai az elméleti határizoterma felett helyezkednek el, ami azt jelenti, hogy a Ca-bentonit nagy affinitást mutat





5. ábra. A  $\text{CdCl}^+$ -ionok kationcsere izotermái a Ca-bentonit/ $\text{CdCl}_2$  rendszerben

az egyvegyértékű  $\text{CdCl}^+$ -ion iránt. Ez a megállapítás értelmezhető a "montmorillonit kvázikristály" képződésének feltételezésével /5, 6/. A montmorillonit a kétvegyértékű kationokkal "kvázikristályt", azaz 3-8 egyedi hármass rétegekből álló lap-lap aggregált szerkezeteket hoz létre. A rétegek közötti térben a kétértékű kationok külső szférájú komplexet képeznek a sziloxánfelületekkel, maradék részük viszont a "kvázikristály" külső felületein helyezkedik el diffúz réteget képezve. Ha ebbe a rendszerbe egyvegyértékű kationok kerülnek, akkor azok elsősorban a külső felületeken, a diffúz rétegben kötődnek meg, ami a kétvegyértékű kationok számára kevésbé előnyös a sztereokémiai viszonyok miatt. Feltételezhető tehát, hogy az egyre nagyobb mennyiségben képződő  $\text{CdCl}^+$ -ionok elsősorban a diffúz rétegbe kerülnek. Mivel egyvegyértékűek, a felület negatív töltéseit kétszer annyi mennyiségük semlegesíti, mint a  $\text{Cd}^{2+}$ -ion esetében. Tehát ha a megkötődés mechanizmusát a "kvázikristály" modell szerint értelmezzük, a Ca-bentonit/ $\text{CdCl}_2$  rendszerben a "nemioncserélt szorbeált anyag" elnevezés nem helyes.



## Összefoglalás

A határfelületi folyamatokat vizsgáltuk Ca-bentonit/ $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  és a Ca-bentonit/ $\text{CdCl}_2$  rendszerben. A kadmium ioncsere-reakcióit nagymértékben befolyásolta többek között a  $\text{Cl}^-$  és  $\text{ClO}_4^-$  ionok jelentősen különböző komplexképzési hajlama. Ennek eredményeként kloridionok jelenlétében a kezdetben két kationt tartalmazó rendszer ( $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Ca}^{2+}$ ) átalakult három kationos rendszerré ( $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{CdCl}^+$ - $\text{Ca}^{2+}$ ) a növekvő kloridkoncentrációval.

## Summary

The interfacial processes were investigated in Ca-bentonite/ $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  and Ca-bentonite/ $\text{CdCl}_2$  systems. The ion-exchange processes of Cd on Ca-bentonite among others are influenced by the difference in complexation reactions of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{ClO}_4^-$  ions in the solution. In presence of chloride ions the double cationic system ( $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{Ca}^{2+}$ ) transformed to ternary cationic system ( $\text{Cd}^{2+}$ - $\text{CdCl}^+$ - $\text{Ca}^{2+}$ ) with the increasing  $\text{Cl}^-$  concentration.

## Irodalom

1. Garcia-Miragaya, G., Page, A.: Soil Sci. Soc. Am. J. 40, 658 (1976).
2. Hammen, K.: "Behaviour of Heavy Metals in Soils", 1977. Agricultural Publishing, Wageningen.
3. Lindsay, W. L.: "Chemical Equilibria in Soils", 1979. Wiley, New York.
4. Sposito, G.: "Thermodynamics of Soil Solution", 1981. Clarendon Press, Oxford.
5. Sposito, G., Holtzclaw, K., Jouany, C., Charlet, L., Page, A.: Soil Sci. Soc. Am. J. 47, 51 (1983).
6. Sposito, G.: "Surface Chemistry of Soils", 1984. Oxford University Press.



## KATIONAKTÍV ANYAG IONCSERÉJE ÉS MOLEKULÁRIS ADSZORPCIÓJA AGYAGÁSVÁNYOKON

PATZKÓ ÁGNES, DÉKÁNY IMRE

(JATE Kolloidkémiai Tanszék, 6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

### 1. Bevezetés

A különböző szerkezetű agyagásványok felületi szervetlen kationjai szerves kationokkal kicserélhetők. A kationcsere láncszilikátok és nemduzzadó rétegszilikátok esetén csak a külső bázislap felületeken játszódik le, a vízben duzzadó rétegszilikátok esetén a belső felületeken is végbemegy /1--2/. A kationos tenziddel való borítottság növekedése befolyásolja az organofil agyagásvány szuszpenziók tulajdonságait, különösen az esetben, ha az adszorbeált mennyiség nagyobb, mint a kationcsere-kapacitás /3--5/.

A talajokban előforduló agyagásványokkal végzett kutatásaink célja a kationos tenzidek adszorpciójának tanulmányozása vizes közegből szilikátfelületeken, mivel a tenzidek megkötése, adszorpciójuk mechanizmusa a környezetvédelem szempontjából fontos feladat. A hidrofobizált szilikátfelület diszergálhatóságának vizsgálata szerves folyadékokban az organikus közegű diszperz rendszerek stabilitása szempontjából lényeges.

### 2. Kísérleti anyagok és módszerek

A vizsgált agyagásványok: ukrán attapulgit, zettlitzi kaolinit, urali vermikulit, kaliforniai alleverdit és mádi montmorillonit. A kationaktív tenzid Fluka A.G. gyártmányú hexadecil-piridinium-klorid (PDPCl) volt.

A természetes ásványokból --  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -os peptizáció után -- centrifugálással elválasztottuk a vízben nem ülepedő részecskéket tartalmazó peptizált frakciót. Ehhez adagoltuk a HDPCl kationaktív tenzidet vizes oldat formájában. A koagulált szuszpenzióból szűrés, mosás, szárítás és őrlés után nyertük a hidrofobizált (organofil) szilikátokat /4/.

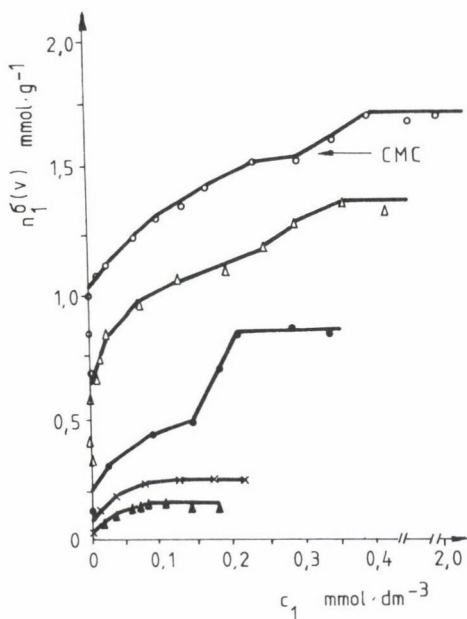
A szűrletből kétfázisú titrálással /6/ a kationaktív anyag koncentrációját, argentometriásan a Cl-ion tartalmat /7/, a kritikus micella koncentrációt konduktometriásan határoztuk meg.

Az üledéktérfogatot csiszolt dugós kémcsövekben, a belső súrlódást Ostwald típusú kapilláris viszkoziméterben mértük. A röntgendiffrakciós vizsgálatokat Philips készülékkel CuK $\alpha$  sugárzás mellett végeztük ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

### 3. Kísérleti eredmények és értékelésük

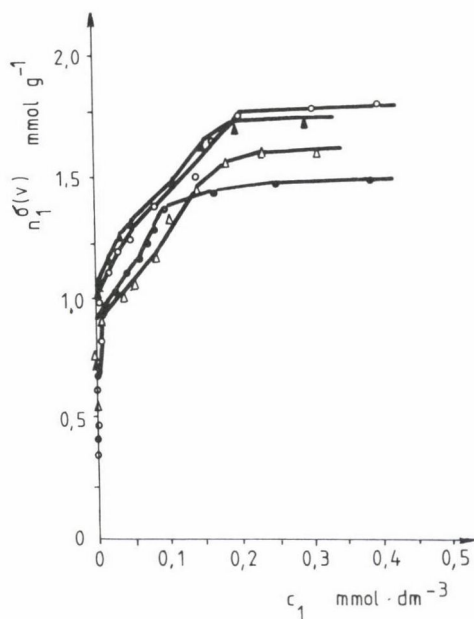
#### Vizes organokomplex rendszerek

Vizsgáltuk duzzadó és nemduzzadó agyagásványok ioncsere reakcióját vízben HDPCl kationaktív tenziddel. Az adszorpciós izotermák alakja és az adszorbeált tenzid mennyisége ( $n_1^{\sigma(v)}$ ) nagymértékben függ az agyagásvány szerkezeti felépítésétől (1. ábra) és a kicserélhető szervetlen kationok minőségétől (2. ábra). Az adszorpciós izoterma kezdeti szakaszán ioncsere adszorpció



1. ábra. HDPCl adszorpciós izotermája különböző agyagásványokon.

o montmorillonit,  $\Delta$  allevardit (rektorit),  
 ● vermikulit, x attapulgit (paligorszkít),  
 ▲ kaolinit



2. ábra. HDPCl adszorpciós izotermája monokationos montmorilloniton.

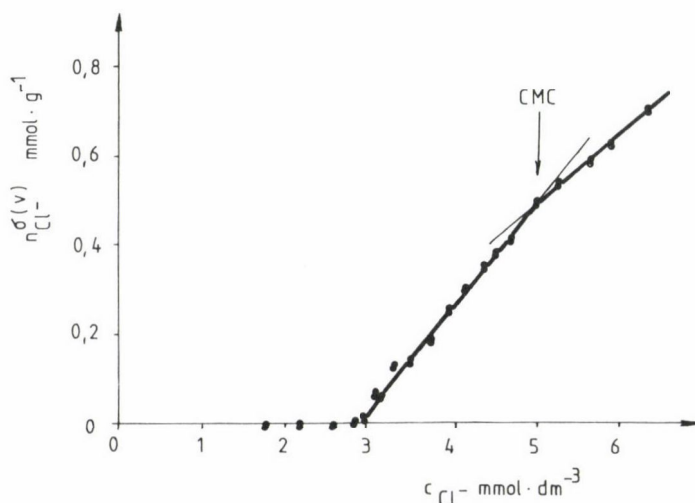
o Na-montmorillonit,  $\Delta$  K-montmorillonit,  
 ■ Ca-montmorillonit, ▲ Mg-montmorillonit

1. táblázat

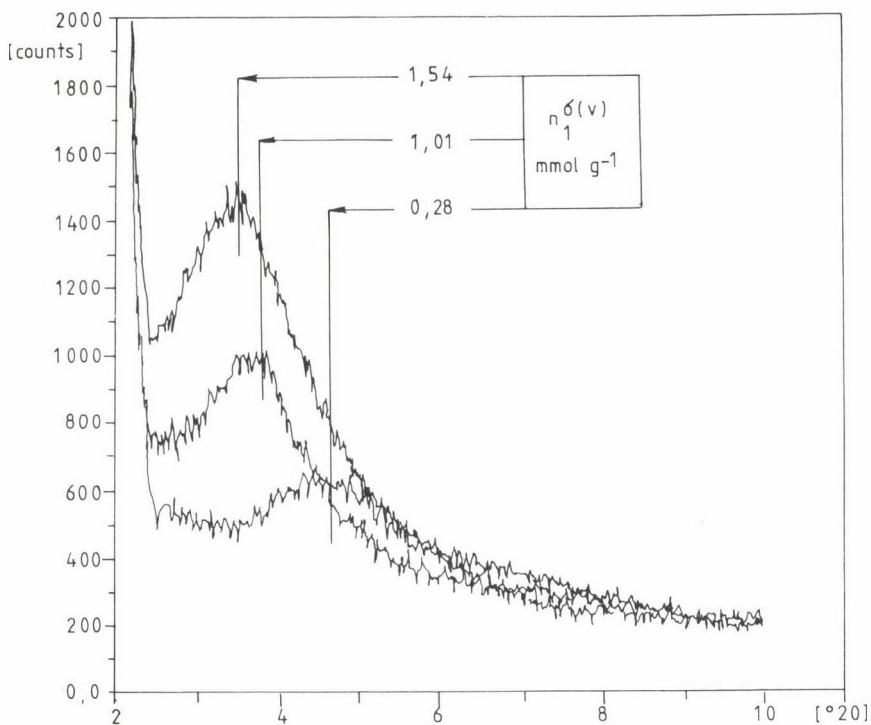
Az adszorpciós izotermák analízisének eredményei

Adszorbensek	HDP kationcsere- kapacitás (CEC) $\text{mmol g}^{-1}$	$v_{\text{seg}}^{\text{max}}$ értékhez tartozó $n_1^{\sigma(v)}$ $\text{mmol g}^{-1}$	Maximális adszorbeált mennyiség $n_1^{\sigma(v)}$ $\text{mmol g}^{-1}$
HDP-kaolinit	0,07	0,09	0,16
HDP-attapulgit	0,10	0,17	0,24
HDP-vermikulit	0,15	0,30	0,85
HDP-allevardit	0,59	0,71	1,34
HDP-montmorillonit	0,97	1,41	1,57
HDP-Ca-montmorillonit	0,74	1,10	1,48
HDP-Mg-montmorillonit	0,80	1,15	1,71
HDP-K-montmorillonit	0,77	1,25	1,59
HDP-Na-montmorillonit	0,90	1,35	1,75

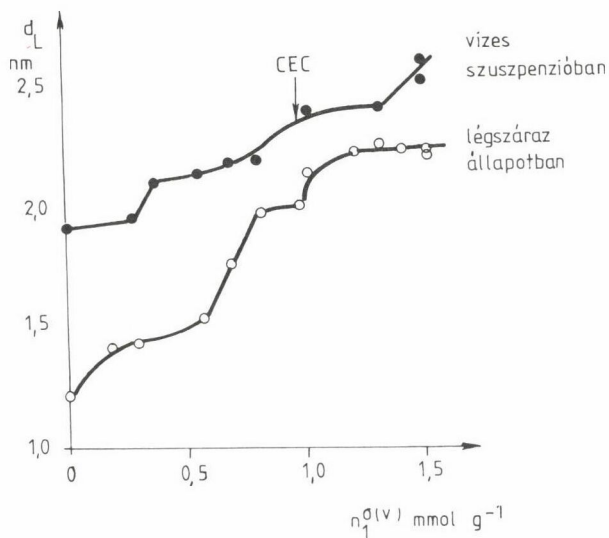
ció játszódik le, a kationok teljes mennyisége adszorbeálódik. A maximális kapacitásból meghatározott szerves kationcsere-kapacitás értékek (CEC) arra utalnak (1. táblázat), hogy a nemduzzadó ásványoknak csak a külső, a duzzadó ásványok esetén a belső felületen is adszorbeálódnak a HDP kationok. Az izotermák második szakaszán lejátszódó molekuláris adszorpció mértékét is az agyagásvány szerkezete befolyásolja: a nemduzzadó szerkezetűek izotermája a



3. ábra. Cl-ion adszorpciós izotermája HDP-montmorilloniton

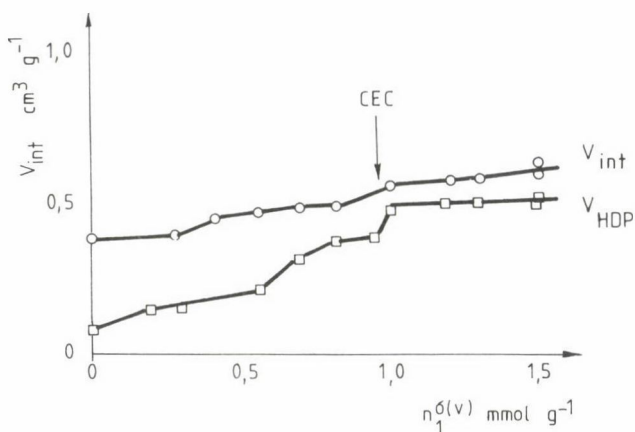


4. ábra. Vizes HDP-montmorillonit szuszpenziók röntgendiffraktogramja

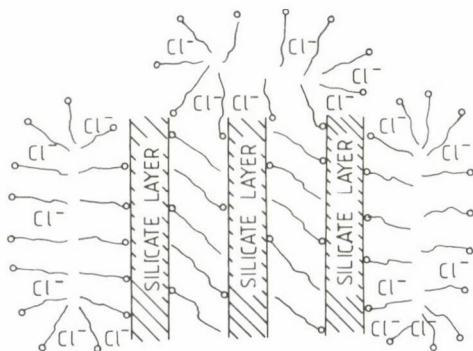


5. ábra. HDP-montmorillonit bázislap távolságának változása vízben az adszorbeált HDP-Cl mennyiségének növekedésével





6. ábra. Az interlamelláris tér térfogata ( $V_{int}$ ) és a HDP-ionok térfogata ( $V_{HDP}$ ) montmorilloniton adszorbeált HDP-kationok mennyiségének növekedésével



7. ábra. HDP- és Cl-ionok orientációja vízben a duzzadó típusú agyagásványok külső és belső felületén

Giles-féle oldatadszorpciós osztályozásban H1 és 2, a duzzadó rétegszilikátoké H3 és 4 típusú /8/. A molekuláris adszorpció tényét igazolja a Cl-ionok adszorpciója a 2. szakaszon (3. ábra). Az egyensúlyi oldatból meghatározott kritikus micella koncentráció (CMC) értékéből következően maximális adszorpció esetén feltételezhető micellák adszorpciója is az agyagásványok külső felületén /9–10/. Ezekben a felületi micellákban bekövetkezhethet a Cl<sup>-</sup> adszolubilizációja is /11/.

A HDP-montmorillonit organokomplexek vizes szuszpenzióit "in situ" (4. ábra), ill. szárított állapotban röntgendiffrakcióval vizsgáltuk és szá-

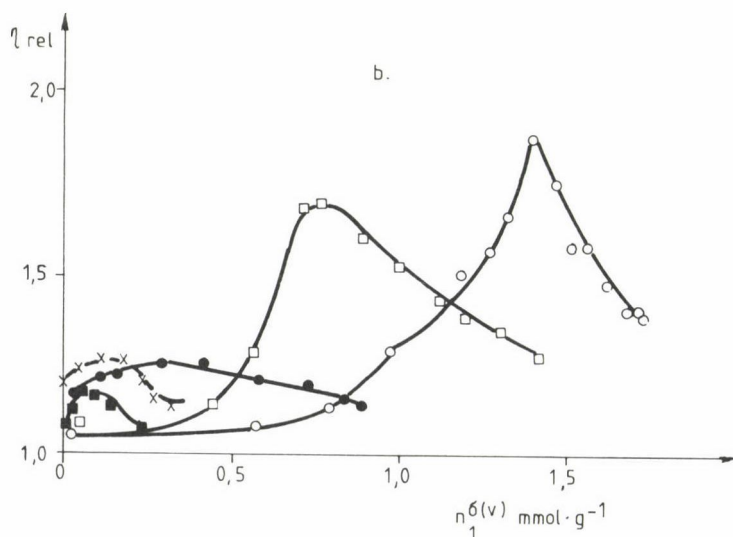
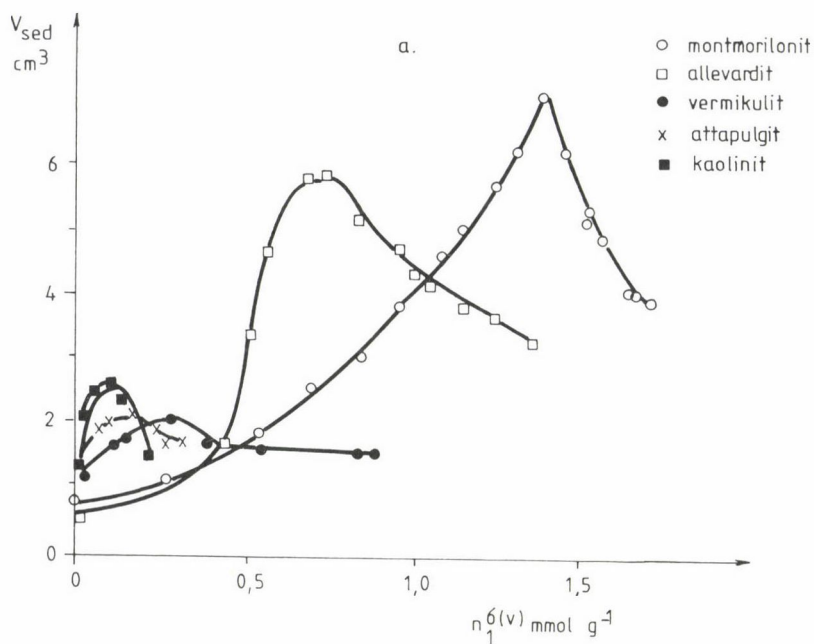
mítottuk a bázislap reflexiókat ( $d_L$ ). Az interlamelláris térfogatot ( $V_{int}$ ) az adott közegben meghatározott bázislaptávolságból és a montmorillonit rétegtávolságából (0,94 nm) számoltuk, figyelembe véve, hogy a montmorillonit egy  $(Si,Al)_4O_{10}$  építőegységének felülete  $0,232 \text{ nm}^2 / 2$ .

Az adszorbeált mennyiség növekedésével a bázislap távolság (5. ábra), az interlamelláris térfogat és az adszorbeált tenzid térfogata (6. ábra) különböző mértékben nő, mivel az interlamelláris térben egyre több szervetlen ion cserélődik ki HDP kationra és kiszorítják a vízmolekulákat is. A CEC érték elérése után a növekedés kisebb mértékű, mert elkezdődik az alkalláncok aszociációja és tömör elhelyezkedésük szinte teljesen kitölti az interlamelláris teret, ezért van kis különbség  $V_{int}$  és  $V_{HDP}$  között (6. ábra). Ezen a szakaszon  $d_L$  értéke is kisebb mértékben nő, tehát a HDPC1 molekulák, ill. felületi micellák a montmorillonit lamellatömbök külső felületén adszorbeálódnak, a 7. ábrán feltételezett orientáció szerint.

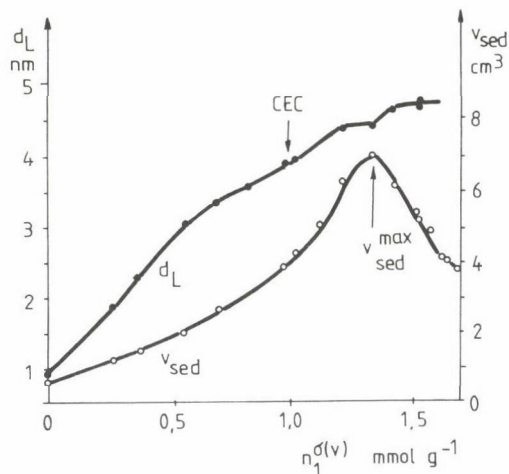
#### Toluolos organokomplex rendszerek

Az organokomplexek üledéktérfogatát ( $V_{sed}$ ) és a szuszpenziók belső sűrűlódását ( $\eta_{rel}$ ) toluolban vizsgáltuk (8. ábra). A különböző típusú anyagok organokomplexei toluolban jól nedvesednek, dezaggregálódnak. Az adszorbeált mennyiség növekedésével az üledéktérfogat, ill. a viszkozitás nő és közepes adszorbeált tenzidmennyiségnél maximumot ér el (1. táblázat,  $V_{sed}$ ), melynek nagysága az ásvány szerkezeti felépítéstől függ. A duzzadó rétegrácsú organokomplexek üledéktérfogata és szerkezetképzési hajlama lényegesen nagyobb, mint a nemduzzadó agyag organokomplexeké. Ez a duzzadás következtében fellépő nagymértékű dezaggregációnak és szerkezetképzésnek köszönhető. Kártyavár struktúra alakul ki, mely optimális szuszpenziókoncentrációban tixotróp gél képez (8. ábra, HDP-montmorillonit és -allevardit).

A toluolos szuszpenziók röntgendiffrakciós vizsgálataiból megállapítható, hogy a nemduzzadó agyag organokomplexek  $d_L$  értékei nem változnak, mert a HDP-kationok csak a külső felületen adszorbeálódnak. A HDP-montmorillonit  $d_L$  értékei az  $n_1^{\sigma(v)}$  növekedésével toluolban lényegesen nagyobb mértékben növekednek, mint vizes közegben (9. ábra). A toluol adszorpciója az alkalláncok orientációját az interlamelláris térben megváltoztatja és bimolekuláris alkallánc orientáció kialakulásával maximális duzzadás és szerkezetképzés következik be. A maximum után  $V_{sed}$  nagymértékben csökken,  $d_L$  azonban csak kismértékben nő, ugyanis a felületi micellák kialakulásával a montmorillonit külső felületének hidrofobitása csökken (7. ábra), és a lamellatöm-



8. ábra. Organokomplexek üledéktérfogata (a) és belső súrlódása (b) toluolban.  
Koncentráció: 0,25 g organokomplex 10  $\text{cm}^3$  toluolban



9. ábra. A HDP-montmorillonit bázislap távolságának és üledéktérfogatának változása toluolban az adszorbeált mennyiség függvényében

bök aggregáltabb sturktúrája miatt csökken az üledéktérfogat, ill. a szerkezetképzési hajlam.

Az agyagásvány organokomplexek diszpergálhatóságát organikus közegben egyaránt befolyásolja az agyagásvány szerkezete, a kicserélhető szervetlen kationok minősége és az adszorbeált tenzid mennyisége. Mindezek ismerete az organikus szuszpenziók stabilitásának kérdésében is magyarázatul szolgál.

### Összefoglalás

Vizsgáltuk hexadecil-piridinium-klorid (HDPCl) adszorpcióját kaolinit, attapulgit, vermiculit, allevardit és monokationos montmorillonit agyagásványokon. Az adszorpciós izotermák ioncsere adszorpcióra jellemző szakaszából meghatároztuk a szerves ioncsere-kapacitást; az értékek összefüggést mutattak az agyagásványok szerkezeti felépítésével. A molekuláris adszorpció szakaszán a Cl-ionok is adszorbeálódnak. Röntgendiffrakciós mérésekből számítottuk a duzzadó agyagásványok bázislap távolságait. Megállapítottuk, hogy az adszorpciós réteg felépülése interlamelláris expansióval jellemezhető. Vizsgáltuk a tenzid-agyagásvány organokomplexek diszpergálhatóságát és kimutattuk, hogy összefüggés van az organikus folyadékban diszpergált organokomplex duzzadása, dezaggregációja, szerkezetképzési hajlama, valamint a tenzidadszorpció és az agyagásványok bázislaptávolsága között.

## Summary

The adsorption of hexadecylpyridiniumchloride (HDPCl) from aqueous solution onto the clay minerals kaolinite, attapulgite, alleverdite and monocationic montmorillonites was investigated. The organic ion-exchange capacity was determined from the section of the adsorption isotherm characteristic of ion-exchange adsorption. The values obtained were found to be related to the structures of the clay minerals. Adsorption of  $\text{Cl}^-$  ions was observed in the section relating to molecular adsorption. The basal plane distances of swelling clay minerals were calculated from X-ray diffraction measurements. Formation of the adsorption layer could be explained by interlamellar expansion. Further, the dispersion properties of the organocomplexes of tenside clay minerals in toluene were investigated. A correlation was established between the swelling, disaggregation and structure-forming properties of the organocomplex dispersed in the organic liquid, and both tenside adsorption and X-ray diffraction data.

## Irodalom

1. A. Weiss, Organic Geochemistry, Springer Verlag, Berlin (1969), pp. 737—781.
2. G. Lagaly, A. Weiss, Kolloid-Z., 250 (1972) 675.
3. G. Lagaly, R. Malberg, Colloid and Surfaces, 49 (1990) 11.
4. F. Szántó, I. Dékány, Á. Patzkó, B. Várkonyi, Colloid and Surfaces, 18 (1986) 62.
5. I. Dékány, F. Szántó, A. Weiss, G. Lagaly, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 90 (1986) 427.
6. D. Hummel, Tenside 1 (1964) 116.
7. M. Kapel, J. C. Fry, D. R. Schelton, Analyst 100 (1975) 570.
8. C. H. Giles, D. Smith, A. Hutton, J. Coll. Interface Sci., 47 (1974) 755.
9. A. M. Gaudin, D. W. Fuerstenau, Trans. AIME, 202 (1955) 958.
10. J. M. Cases, F. Villieras, Langmuir 8 (1992) 1251.
11. J. H. Harwell, J. C. Hoskins, R. S. Schechter, W. H. Wade, Langmuir 1 (1985) 251.





## AGYAGÁSVÁNYOKKAL MÓDOSÍTOTT ELEKTÓDOK FELÜLETI ELEKTROKÉMIAJA

JOÓ PÁL, S. NAGY NOÉMI

(Kossuth Lajos Tudományegyetem, Kolloidkémiai Tanszék,  
4010 Debrecen, Pf. 31.)

### Bevezetés

A mechanikailag és kémiailag stabil, nagy felülettel és kationcsere-kapacitással rendelkező kolloidális agyagásványok gyakorlati felhasználási köre az utóbbi időben jelentősen kibővült. Szuszpenzióikat katalizátorként és katalizátor hordozóként egyaránt használják /1–3/, a fotokatalízisben /4, 5/ és fotokémiai vizsgálatoknál /6–8/ is alkalmazzák őket.

Ghosh és Bard platinaelektrod felületére agyagásvány réteget vittek fel, s ún. agyag-módosított elektródot készítettek /9/. Az ilyen típusú módosított elektródok vizsgálata széles körűvé vált /10–15/, és alkalmazásuk az elektrokatalízis területén is előtérbe került /16–18/. Fitch és mtsai-nak a montmorillonit filmekkel módosított elektródokkal kapcsolatos vizsgálatai /19–22/, valamint a mi korábbi kutatásaink szerint is, az elektrokémiai viselkedés a filmek mikroszerkezetétől és porozitásától, permeabilitásától függ. Ez a szerkezet és viselkedés megváltoztatható kationos festékekkel és kationos tenzidekkel /23/.

A jelen munkában beszámolunk a metilénkék és a neutrálvörös kationos festékekkel kezelt montmorillonit agyagásvánnyal módosított elektródok felületi elektrokémiai viselkedéséről, a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  redox ionok jelenlétében történő ciklikus voltametrias és forgó korongelektrodos permeabilitási vizsgálataink eredményeiről.

### Kísérleti módszerek

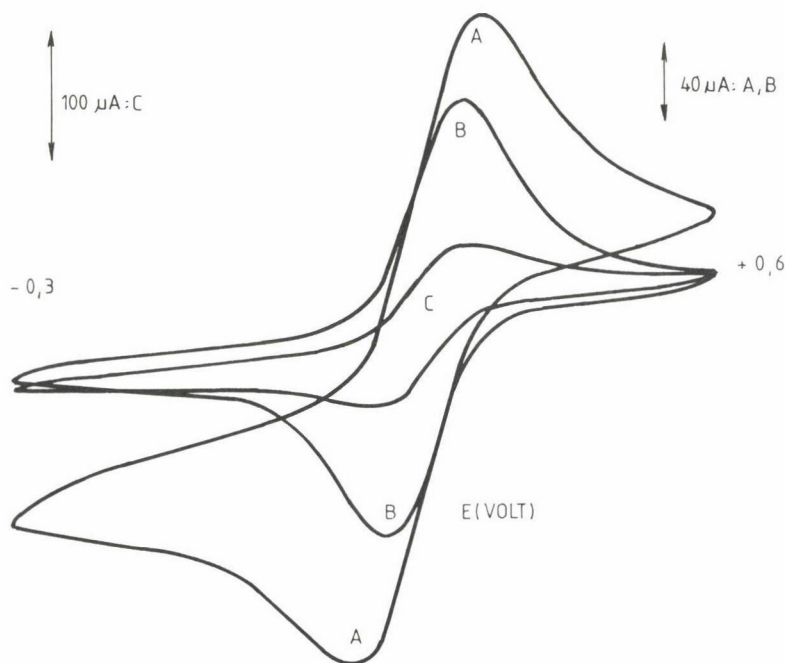
A montmorillonit módosított elektródokat, az elektrokémiai vizsgálatokhoz szükséges filmeket, 20–60  $\mu\text{l}$  Na-montmorillonit diszperzióknak (kationcsere-kapacitás  $0,80 \pm 0,05$  mekv/g; 2 g/100  $\text{cm}^3$  montmorillonit tartalom) a 0,2

$\text{cm}^2$  felületű Beckman platina korongelektródra cseppenként történő felvitelével, majd 12 órás szobahőmérsékleten történő szárításával készítettük. A filmek  $2\text{--}6 \text{ mg/cm}^2$  száraz montmorillonit tartalmúak, vastagságuk  $3\text{--}5 \mu\text{m}$ . A festékek bevitelle (inkorporációja) a filmbe, vizes oldataikban egy órás áztatással történt.

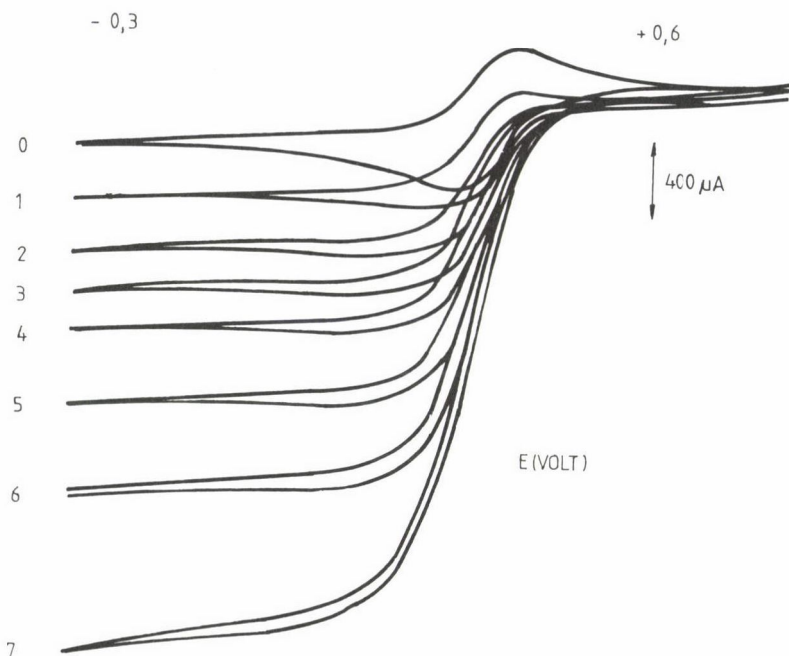
A ciklikus voltametriás méréseket ELEKTROFLEX EF-421 potenciosztáttal és EF-1802 függvénygenerátorral készítettük, osztatlan háromelektrodos cellában. A voltammogramokat EMG-79814 X-Y rekorderrel vettük fel. A permeabilitási (porozitási) méréseket forgó korongelektrodos vizsgálatokkal, ELTE F-K Rotátor rendszerrel végeztük. Az ellenelektrod platina-háló, a vonatkozási elektrod  $\text{Ag/AgCl}$  ( $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$ ) volt.

### Eredmények és értelmezésük

A festék-montmorillonit elektrodok  $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$  alapelektrolitban elektroinaktívak. Azonban  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  -  $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$  elekt-



1. ábra. A borítatlan platinaelektrod (A), a neutrálvörös-Na-montmorillonit elektrod (B) és a Na-montmorillonit elektrod (C) ciklikus voltametriás görbéi  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  -  $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$  elektrolitoldatban (potenciálváltoztatás sebessége:  $25 \text{ mV/s}$ )

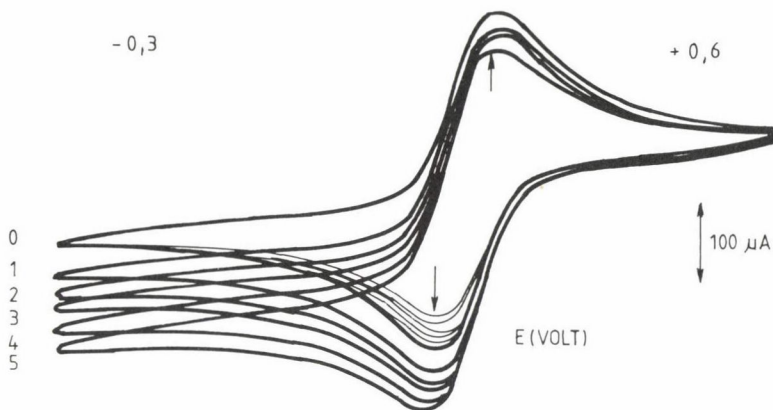


2. ábra. Áram-potenciál görbék a borítatlan forgó Pt-korongelektrodnál  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  —  $1,0 \text{ mol/dm}^3$  KCl elektrolitoldatban. Az elektród percenkénti fordulatszáma: (0) 0; (1) 65; (2) 154; (3) 300; (4) 507; (5) 906; (6) 1560; (7) 2400 (potenciálváltoztatás sebessége:  $25 \text{ mV/s}$ )

rolitoldatban az  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  redox folyamat miatt elektroaktivitást mutatnak. Az 1. ábra a borítatlan Pt-elektrod (A görbe), a neutrál-vörös-Na-montmorillonit elektrod (B görbe) és a festékmentes Na-montmorillonit elektrod (C görbe) ciklikus voltammogramjait mutatja.

Az anionos réteges szerkezetű montmorillonit lemezek permanens negatív töltése ellenére a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  ionok (próba vagy indikátor ionok) képesek behatolni a filmbe és eljutni a platinához, főként a részecskék közötti csatornákon, a makro- és mikropórusokon keresztül. A festéket tartalmazó film átjárhatósága nagyobb a festékmenteshez képest, amit a nagyobb csúcsáramok mutatnak. A töltéstranszport a pórusok méretétől, a film mikropórusos szerkezetétől függ, a nagyobb csúcsáram lazább, könnyebben átjárható szerkezetre utal.

Az átjárhatóság megváltozása az elektrontranszport kinetikáját is befolyásolja. A heterogén elektrontranszport sebességi állandókat a ciklikus



3. ábra. Áram-potenciál görbék a forgó metilénkék-Na-montmorillonit/Pt-korongelektrodnál  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  –  $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$  elektrolitoldatban. Az elektród percenkénti fordulatszáma: (0) 0; (1) 154; (2) 507; (3) 907; (4) 1560; (5) 2400 (potenciálváltoztatás sebessége:  $25 \text{ mV/s}$ )

voltammogramokból, a permeációs sebességeket a hidrodinamikai voltametriás határáramokból határoztuk meg.

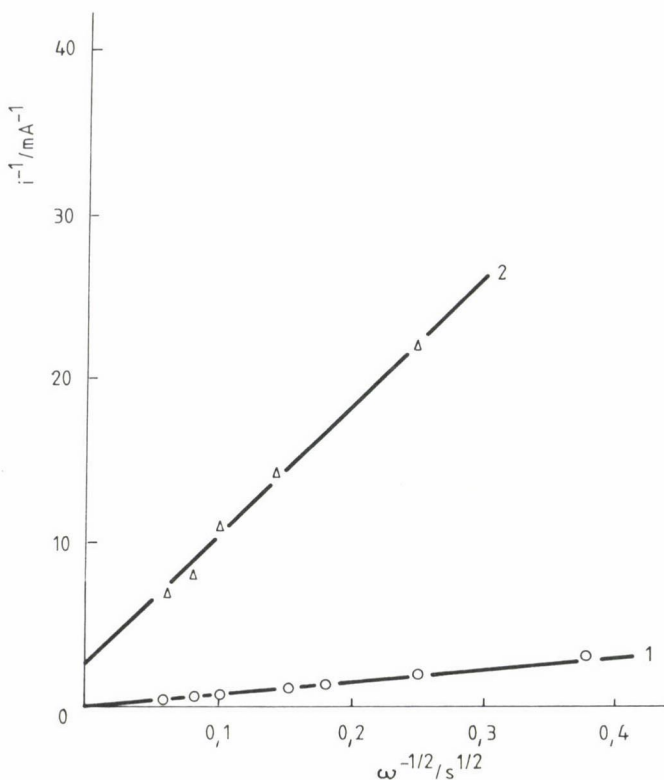
A forgó Pt-korongelektrod ciklikus voltammogramjai  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  –  $1,0 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$  elektrolitoldatban a 2. ábrán, a forgó metilénkék-Na-montmorillonit/Pt-korongelektrodé pedig a 3. ábrán láthatók.

A katódos határáramok reciprokának az elektród forgási sebessége négyzetgyökének reciprokától való függése a 4. ábrán látható (a korong forgásának a szögsebessége  $\omega = 2\pi \cdot f/60$ , ha  $f$  a percenkénti fordulatok száma).

Amikor az áramot az oldatbeli anyagtranszport és az oldott indikátor ionok filmbeli diffúziója határozza meg, akkor a Koutecky–Levich egyenlet szerint  $1/I$  a határáram reciproka a következő egyenlettel adható meg:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{n F A D_s \kappa c^0 / \theta} + \frac{1}{0,62 n F A D_s^{2/3} \nu^{1/6} c^0 \omega^{1/2}},$$

ahol  $n$  az elektronok száma mólonként,  $F$  a Faraday-állandó,  $A$  az elektród felülete,  $D_s$  a diffúziós együttható a filmben,  $\kappa$  az egyensúlyi eloszlási koeficiens,  $c^0$  és  $D$  az oldat koncentrációja és az oldatbeli diffúziós együttható,  $\theta$  a film vastagsága,  $\nu$  az oldat kinematikai viszkozitása. Az egyenesek tengelymetszet értékéből a  $D_s \cdot \kappa$  permeációs sebesség kiszámítható. Ennek értéke a metilénkék-Na-montmorillonit film esetén:  $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . (A neutrálvörös Na-montmorillonit film esetén  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  értéket kaptunk.)



4. ábra. A borítatlan Pt-korongelektrod (1) és a metilénkék-Na-montmorillonit/Pt-korongelektrod (2) Koutecky-Levich egyenesei (a film vastagsága 1,8  $\mu m$ )

A heterogén elektrontranszport sebességi állandóit a Nicholson-módszerrel határoztuk meg a ciklikus voltammogramokból [25]:

$$k^0 = \psi (D_R/D_O)^{\alpha/2} [D_O \pi v (nF/RT)]^{1/2},$$

ahol  $D_O$  és  $D_R$  az oxidált és redukált állapotú indikátor ionok diffúziós együtthatói,  $\alpha$  átviteli koefficiens. A számításoknál felhasználtuk a  $\Delta E$  és  $\psi$  közötti következő összefüggéseket:

$$\text{ha } f = 0 \text{ ford/perc és } (\Delta E_p)_1 = 0,075 \text{ V, akkor } \psi_1 = 1,7,$$

$$\text{ha } f = 2400 \text{ ford/perc és } (\Delta E_p)_2 = 0,095 \text{ V, akkor } \psi_2 = 0,8.$$

A meghatározott  $k$  értékek:



$$(k^0)_1 = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}, \quad (k^0)_2 = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$$

(valamennyi számításnál:  $D_O = D_R = D$ ).

A felületi elektrokémiai kinetikai vizsgálatok szerint a festékekkel kezelt montmorillonit filmek laza pórusos szerkezetűek, amelyekben a részecskék főként lap-lap elhelyezkedésűek. A kinetikát az indikátor ionok diffúziójának sebessége határozza meg.

## Összefoglalás

Metilénkék-Na-montmorillonit és neutrálvörös-Na-montmorillonit módosított elektródokat tanulmányoztunk ciklikus voltammetriás és hidrodinamikai voltammetriás módszerekkel. A meghatározott permeációs sebességekben ( $D_s k$ ) és heterogén elektrontranszport sebességi állandókban ( $k^0$ ) mutatkozó eltérések a filmek különböző struktúrájával értelmezhetők.

## Summary

Methylene blue-Na-montmorillonite and neutral red-Na-montmorillonite modified electrodes were studied using cyclic voltammetric and hydrodynamic voltammetric methods. The differences between the permeation rates ( $D_s k$ ) and heterogeneous electron transfer rate constants ( $k^0$ ) can be explained by the differences in the structure of the film.

## Irodalom

1. H. van Olphen, An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1963.
2. T. J. Pinnavaia, Science, 220 (1983) 365.
3. E. P. Giannelis, T. J. Pinnavaia, Inorg. Chem., 24 (1985) 3602.
4. E. P. Giannelis, D. G. Nocera, T. J. Pinnavaia, Inorg. Chem., 26 (1987) 203.
5. M. Tajik, C. Detellier, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1987) 1824.
6. H. Nijs, J. J. Fripiat, H. van Damme, J. Phys. Chem., 87 (1983) 1279.
7. G. Villemure, C. Detellier, A. G. Szabó, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 4658.
8. P. V. Kamat, J. Electroanal. Chem., 163 (1984) 389.
9. P. K. Ghosh, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 5691.
10. N. Oyama, F. C. Anson, J. Electroanal. Chem., 199 (1986) 467.
11. J. R. White, A. J. Bard, J. Electroanal. Chem., 197 (1986) 233.
12. M. T. Carter, A. J. Bard, J. Electroanal. Chem., 229 (1987) 191.
13. R. D. King, D. G. Nocera, T. J. Pinnavaia, J. Electroanal. Chem., 236 (1987) 43.
14. T. Kanbara, T. Yamamoto, K. Tokuda, K. Aoki, Chem. Lett. (1987) 2137.
15. H. Inoue, S. Haga, C. Iwakura, H. Yoneyama, J. Electroanal. Chem., 249 (1988) 133.
16. P. K. Ghosh, A. W.-H. Mau, A. J. Bard, J. Electroanal. Chem., 169 (1984) 315.
17. J. Leddy, A. J. Bard, J. T. Maloy, J. M. Saveant, J. Electroanal. Chem., 187 (1985) 205.
18. J. F. Rusling, C.-N. Shi, S. L. Suib, J. Electroanal. Chem., 245 (1988) 331.
19. A. Fitch, C. L. Fausto, J. Electroanal. Chem., 257 (1988) 299.
20. S. A. Lee, A. Fitch, J. Phys. Chem., 94 (1990) 4998.
21. A. Fitch, J. Du, J. Electroanal. Chem., 319 (1991) 409.
22. A. Fitch, J. Electroanal. Chem., 332 (1992) 289.
23. P. Joó, Colloids and Surfaces, 49 (1990) 29.
24. J. Koutecky, V. G. Levich, Zh. Fiz. Khim., 32 (1956) 1565.
25. R. S. Nicholson, Anal. Chem., 37 (1965) 1351.



A MECHANIKAILAG AKTIVÁLT PIROFILLIT SZERKEZETI ÉS  
KÉMIAI AKTIVITÁSA

KOLLÁTH BERNADETT, JUHÁSZ A. ZOLTÁN

(Veszprémi Egyetem, Szilikátkémiai és -Technológiai Tanszék,  
8201 Veszprém, Pf. 158.)

A diszperz rendszerek előállításának legelterjedtebb módja az őrlés. Ez nemcsak egyszerű fizikai műveletet jelent, hanem az őrléskor abszorbeált mechanikai energia által a kristályos test atomjainak dinamikai egyensúlyát is maradandóan megzavarva meglehetősen bonyolult kémiai változásokat és átalakulásokat idézhet elő. Az átalakulásokat primer és szekunder mechanokémiai folyamatokként csoportosíthatjuk.

Az elsődleges folyamatok a rendszer szabadenergiájának növekedését hozzák létre. A fajlagos felület megnő és a kristályszerkezet meglehetősen instabilissá válik a mechanikai igénybevétel okozta deformációk és törések folytán. Megnő az anyag reakcióképessége. A mechanikai energiával aktivált szilárd anyagokban olyan spontán transzformációk jelentkezhetnek, amelyek a rendszer szabadenergiájának csökkenését idézik elő. Csökken a diszperzitásfok, rekrisztallizációs és adszorpciós folyamatok és különböző kémiai reakciók mehetnek végbe. Utóbbi átalakulásokat nevezzük szekunder folyamatoknak. Ezek részint már őrlés alatt végbemehetnek az őrleményben (a deformáció periódusában vagy a mechanikai erőhatások pillanatnyi szünetében), részint pedig őrlés után, akkor, ha a rendszer az ilyen jellegű átalakulásokra nézve kedvező körülmények közé kerül. A mechanikai aktiválással éppen az a célunk, hogy az anyagot az ilyen folyamatokra alkalmassá tegyük /1, 2/.

A pirofillit mechanokémiai átfogó vizsgálata ez ideig nem történt meg. Célunk az volt, hogy a MgO-dal együtt aktivált (őrölt) pirofillit fizikai és kémiai tulajdonságait megvizsgáljuk, beleértve az ilyen rendszerekben végbemenő kapillárkondenzációs jelenségek tanulmányozását is.

Korábbi kutatásaink során a Mg-ionok "katalizátor" szerepe már bizonyítást nyert. Ez röviden azt jelenti, hogy az aktiváláskor a rácsba jutó Mg-ionok polarizációs hatásuk folytán a rácshibák számát növelik és ezáltal elősegítik a mechanokémiai dekomponálódást; a tehermentesítés periódusában pedig az aktiválás utáni xerogél-szerkezetet stabilizálják /3/.

A Mg-ionok hatása mellett nagyon fontos volt, hogy a kristályszerkezetbe közvetlenül beépülő koordinációs OH-csoportok szerepét is megvizsgáljuk, melyeknek az aktiváláskor jelentkező belső átrendeződése közvetve az őrlemény belső morfológiájának változását is okozhatja. Az intenzív őrléssel az OH-csoportokból felszabadított víz ugyanis az őrlemény kapilláris rendszerében kondenzálódva, az egyéb környezeti körülményektől függően kémiai reakciókat indukálhat. Ezeket a reakciókat — melyek szerepét nagyon fontosnak tartjuk — neveztük el mechanokémiai kapillárreakcióknak /4, 5/.

Vizsgálataink során elsősorban a szekunder folyamatokban bekövetkező bonyolult, direkt módon egyáltalán nem mérhető átalakulások és változások tisztázását tűztük ki célul, röntgendiffrakciós, derivatográfiás, oldáshő és szilárdságtani vizsgálatok, valamint a vízgőzadszorpciós izotermák értékelése segítségével.

### Alkalmazott módszerek és vizsgálati anyagok

Vizsgálatainkban a Velencei-hegységből származó pázmándi pirofillitet és Reanal kiszerezésű analitikai tisztaságú  $\text{MgO}$ -t használtunk fel. A pirofillit oxidos összetételét az 1. táblázat mutatja.

A mechanikai aktiválást AGO I. típusú acél bélésű bolygómalomban végeztük 1 órás őrlési idővel. A malmok térfogata egyenként  $150 \text{ cm}^3$ , töltetük  $121,2 \text{ g}$ ; a bemért minták tömege minden esetben  $20 \text{ g}$  volt.

A röntgendiffrakciós felvételeket DRON-3 típusú készülékkel ( $36 \text{ kV}$ ;  $20 \text{ mA}$ ),  $\text{CuK}_\alpha$  sugárzással készítettük.

A termikus analízist dinamikus üzemmódú MOM Derivatograph készülékkel végeztük.

Az oldáshő méréseket ODM Dithermanal kváziadiabatikus kétcellás differencia kalorigémmel,  $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$  és 38-40%-os HF 39:1 arányú keverékével végeztük. Az oldáshő értékét az MSZ 523/6-74 számú szabványt alkalmazva, a hidratálatlan cementekre leírtak alapján határoztuk meg.

1. táblázat

Pirofillit oxidos összetétele

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	izz. vesz.
67,93%	19,15%	4,47%	0,98%	0,53%	0,26%	0,07%	0,09%	1,81%	4,70%

A vízgőzadszorpciós izotermák értékelését a tanszéken kidolgozott módszer segítségével végeztük /4/.

### Kísérleti eredmények és értékelésük

A pirofillit–MgO modellrendszerben olyan vizsgálati metodikát kellett kidolgozni, ami egyidejű lehetőséget ad a mikrostrukturális, ill. a fizikai és kémiai változások nyomon követésére.

A vizsgálati keveréket (MgO–SiO<sub>2</sub> molarány 1:1) bolygómalomban aktiváltuk 1 órán át. Az aktivált keverék egy részét vízgőzre nézve telített levegőjű ( $p_r = 1,00$ ) exszikkátorban helyeztük el 40 napos vizsgálati időre, másik részét intenzív, 1 órás gőzölésnek, harmadik részét pedig 0,35 MPa nyomáson 1 órás autokláválásnak vetettük alá.

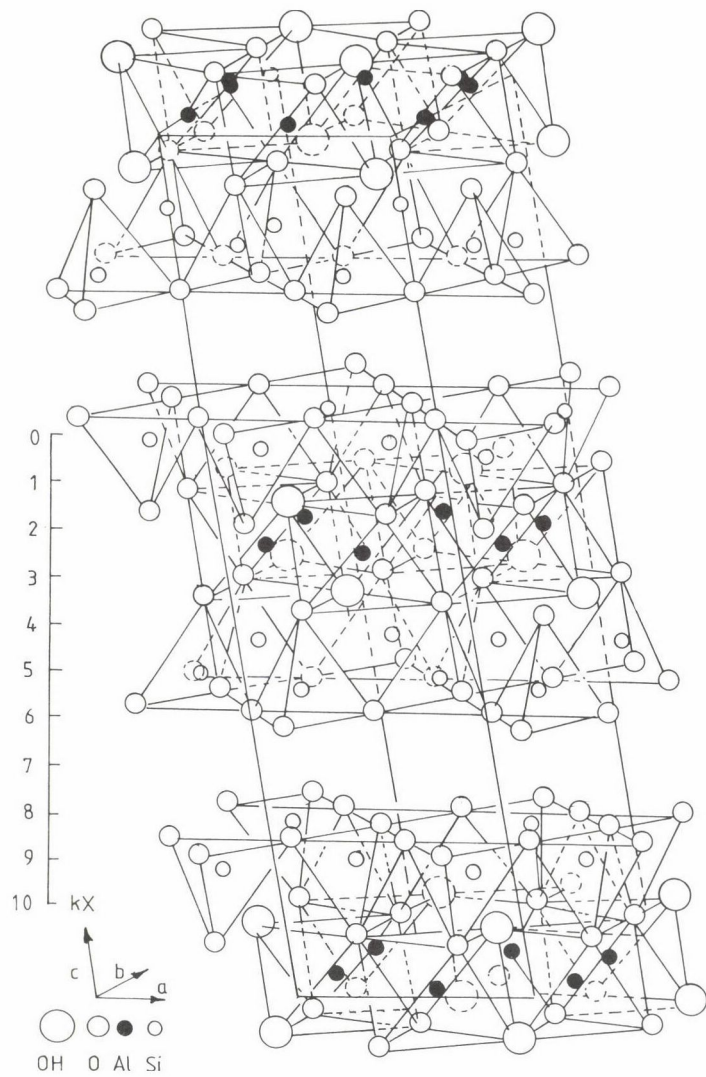
Az ily módon előkezelt keverékből hasáb alakú próbatesteket sajtoltunk, amiket 1000 °C és 1200 °C-on 1 órás hőntartással kiégettünk.

Az eredeti és az aktivált rendszer vizsgálatakor a következő megállapításokra jutottunk.

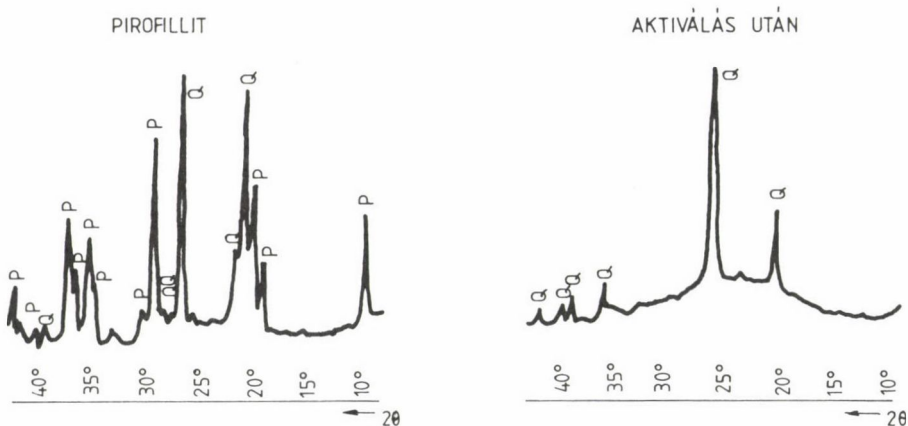
#### 1. Röntgendiffrakciós vizsgálatok

A pirofillit a metamorf kőzetek fontosabb ásványai közül az alumínium-szilikátok egyik jelentős képviselője. Hármassréteg-komplexumból felépített dioktaéderez agyagásvány (1. ábra) /6, 7/.

Összegképletét tekintve  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ . Az egy órás aktiválás hatására a pirofillit teljesen amorfizálódik (2. ábra), a diffraktogramon csak a kvarc (Q) szennyezés reflexiói láthatók az alapvonal jelentős emelkedése mellett. Hasonló tapasztalható a pirofillit–MgO keveréknél is.



1. ábra. A pirofillit szerkezetének elemi cellája



2. ábra. A pirofillit röntgenvizsgálata

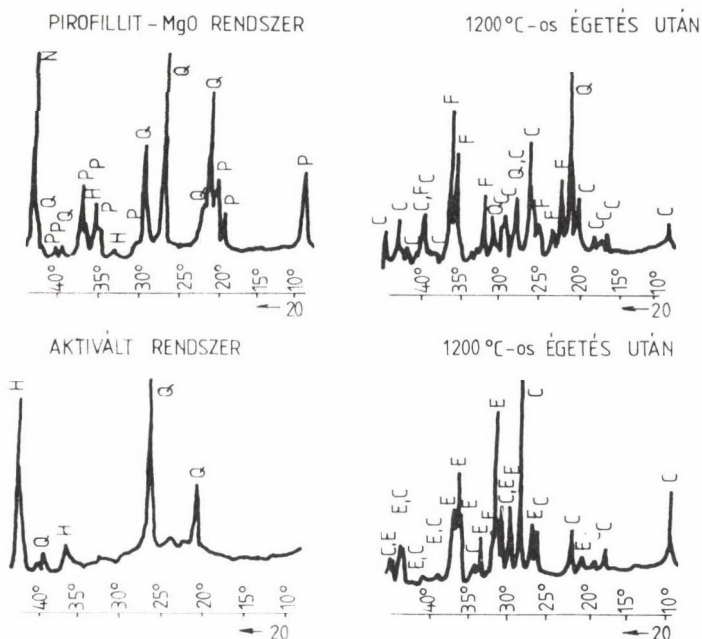
A telített páratéres kezeléssel, gőzöléssel és autoklávolással előkezelt mintákból készült próbatesteket 1000 °C és 1200 °C-on kiégettük. Az öröletlen mintáknál 1000 °C-os égetés után gyenge intenzitással forsterit (F) jelenik meg a diffraktogramon.

A  $\text{MgO}:\text{SiO}_2 = 1:1$  molarány inkább az ensztatit képződésnek kedvezne, de az összetételtől függetlenül mindig a forsterit képződés indul meg előbb, ami termodinamikailag is teljesen megalapozott és mindenekelőtt a forsterit egyszerűbb kristályszerkezetével magyarázható. A forsterit kristályrácsa izolált  $\text{SiO}_4$  tetraéderekből áll, míg az ensztatit (Mg-metaszilikát) képződéshez ezeknek láncba kell rendeződniük. Ensztatit csak a  $\text{MgO}:\text{SiO}_2 = 10:1$  molaránya mellett 1300 °C-on tud kialakulni Lucenko és Budnikov vizsgálatai szerint /8/.

Az aktiválás hatására 1000 °C-os égetés után a forsterit mellett klinoesztatit jelenik meg, míg az 1200 °C-os égetés után a főfázis már ensztatit (E), mellette cordierit (C) és forsterit csúcsok azonosíthatók. A 3. ábra az eredeti, majd az aktivált rendszert mutatja be és az 1200 °C-os égetés utáni változásokat.

Az aktiválás hatására tehát jelentősen módosulnak a termikus kezelés során jelentkező kristályszerkezeti változások.



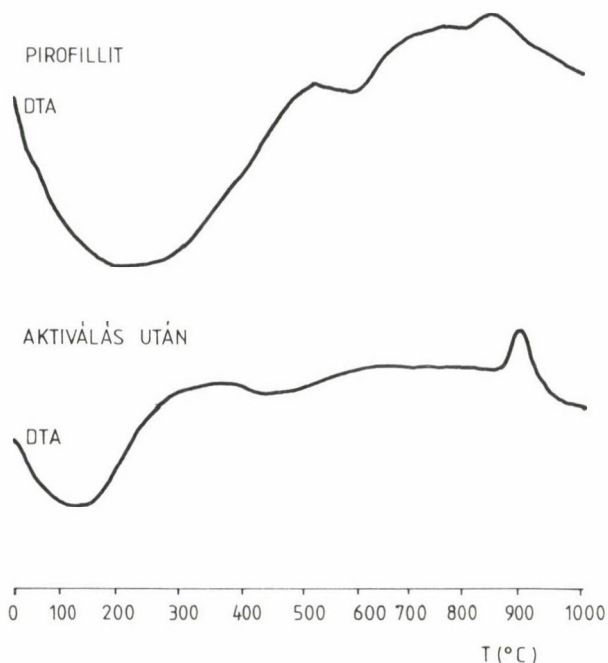


3. ábra. A pirofillit MgO modellrendszer röntgenvizsgálata aktiválás és 1200 °C-os égetés után

## 2. Termikus analízis

Hőkezelés hatására a pirofillit elveszíti hidroxilcsoportját, 500-900 °C között dehidroxilálódik /9/. Érdemes megjegyezni, hogy a dehidroxilált pirofillit röntgendiffrakciós felvétele alig tér el a hőkezeletlen anyagétól /10/. Az IR spektroszkópiás vizsgálati eredmények is azt igazolták, hogy a dehidratált 3-rétegű ásványoknál a térbeli elrendeződés a tetraéderek által körülzárt oktaéderes rétegben nem változik meg, ellentétben pl. a kétrétegű kaolinnal, ahol a körülzáratlan oktaéderes réteg a szerkezeti víz elvesztése után erősen deformálódik /11/.





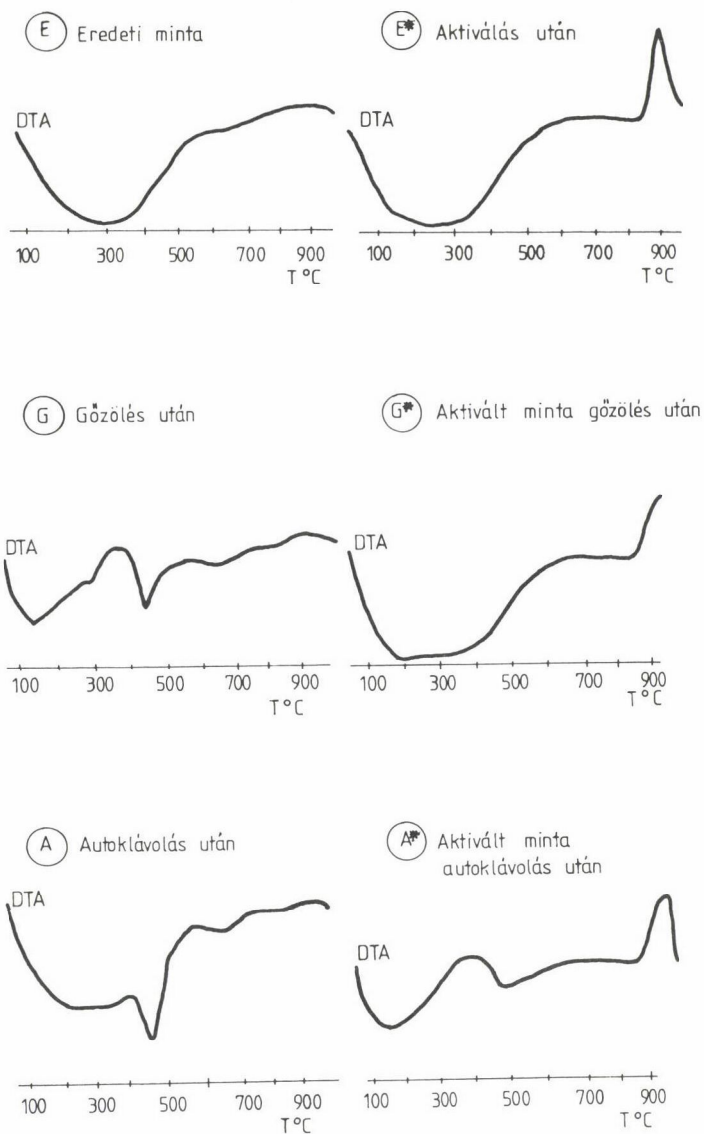
4. ábra. A pirofillit DTA felvétele

Nagyon fontos ezen megállapítások mellett figyelembe venni azt, hogy az aktiválás hogyan változtatja meg a pirofillit DTA-görbéjének lefutását (4. ábra). A  $890^{\circ}\text{C}$  körül megjelenő exoterm csúcs — ahogy a röntgen-diffraktogram is igazolta — új vegyület képződését mutatja.

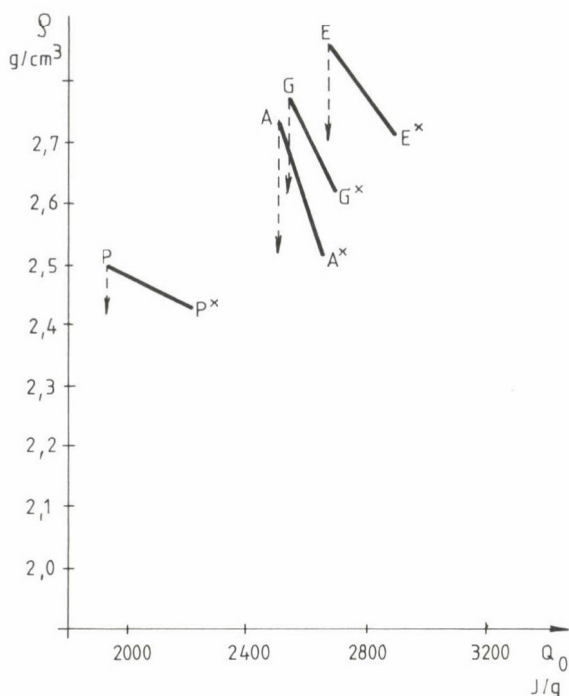
A pirofillit– $\text{MgO}$  keverékről készült felvételeken jól látható, hogy az öröletlen mintáknál a gőzölés és autoklávolás hatására jelentősen megváltozik a vízmegkötés erőssége. Az aktiválás után a DTA-görbén  $890^{\circ}\text{C}$  és  $910^{\circ}\text{C}$ -on éles exoterm csúcs jelenik meg, ami új vegyület/vegyületek képződését jelzi (5. ábra) a röntgenfelvétel szerint is.

### 3. Oldáshő vizsgálatok

A mechanikai diszpergálás, a fajlagos felület növelése a szilárd anyagok szerves és szervesetlen savakban való oldékonyságát is növeli, de a felületi, ill. a mechanokémiai aktiválás során az oldhatóság ezen túlmenően is növe-



5. ábra. A pirofillit MgO modellrendszer DTA felvételei



6. ábra. Oldáshő vizsgálatok

kedhet, hiszen az anyagok amorf állapotban bármilyen oldószerben jobban oldódnak, mint kristályos állapotban. A modellrendszer örölt és öröletlen mintáin ennek megállapítására oldáshő méréseket végeztünk. A 6. ábrán az oldáshő értékek függvényében a sűrűségváltozásokat tüntettük fel. Az ábrán jól látható, hogy az aktiválás után a gőzölés, autoklaválás és a telített páraterezes kezelés hogyan módosította a minták sűrűségét és oldáshőjét. Az aktiválás hatására a sűrűség csökken, a szerkezet fellazul, az oldáshő értékei pedig jelentősen nőnek.

#### 4. Vízgőzadszorpciós izotermák értékelése

Az eredeti és az aktivált keverékmintákat kénsav oldattal beállított 14, különböző páratereű exsikkátorban helyeztük el, 40 napos vizsgálati időre. Célunk az volt, hogy a különböző relatív vízgőznyomásnak kitett minták esetében megállapítsuk, hogy a pórusokban, ill. a szemcsék közti hézagokban ki-

alakuló kondenzációs folyamatok a továbbiakban milyen változásokat idézhetnek elő.

A vízgőzadszorpciós izotermákat a tanszéken kidolgozott módszer szerint /4, 5/ az adszorpciós energiának és pórusméreteknak potenciál-szintek szerinti megoszlása szempontjából értékeltük. A 2. táblázat az adszorbens jellemzésére szolgáló vizsgálati eredményeket mutatja be.

A táblázat adatai alapján kitűnik, hogy az aktiválást követően az adszorpciós energia ( $E_w$ ) -- ami az adszorbens 1 g-ja által végzett maximális

2. táblázat

Vízgőzadszorpciós izotermák értékelése

Eredeti keverékminták vizsgálata	Aktivált keverékminták vizsgálata
$E_w = 8,26 \cdot 10^{-3}$ J/kg	$E_w = 5,4 \cdot 10^{-3}$ J/kg
$A_w = 0,40$	$A_w = 0,34$
$\Omega_w = 0,89$ m <sup>2</sup> /kg	$\Omega_w = 1,24$ m <sup>2</sup> /kg
$D_w = 2,09$ nm	$D_w = 8,12$ nm

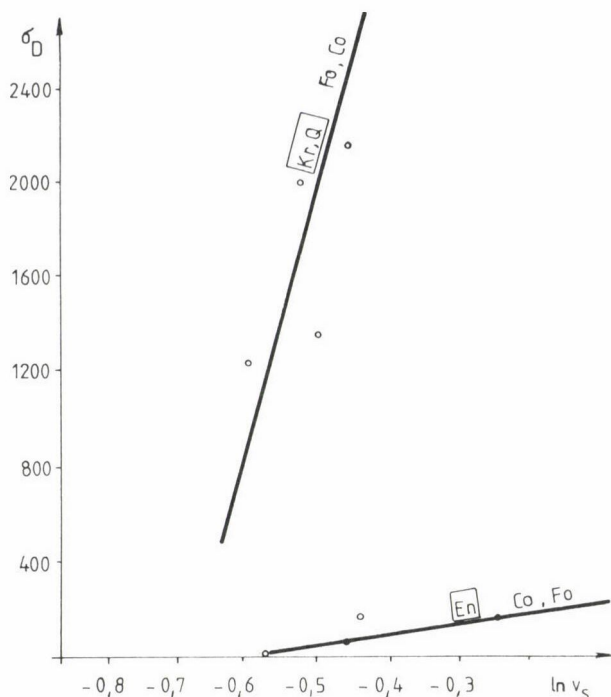
munkát jelenti a száraz állapottól a telítettségig való izoterm-reverzibilis adszorpció esetén -- csökken.

Az adszorpció jellege ( $A_w$ ), vagyis az a viszonyszám, ami kifejezi, hogy az adszorpciónak milyen hányadát érinti a fizikai adszorpció a kapillárkondenzációhoz képest, szintén csökken, az anyag a kapillárkondenzációra egyre aktívabbá válik. A fajlagos felület ( $\Omega_w$ ) nő és a szubmikroszkópos pórusrendszer difformációfoka ( $D_w$ ), amin a pórusok diszperzitásfokát egyetlen mérettel kifejező vastagságot, egy látszólagos, átlagos kapilláris átmérőt értünk, szintén jelentősen nő.

A mechanikai aktiválással az anyagok felületi szabadenergiája jelentősen növelhető, ami a kondenzációs folyamatokat és a későbbi kapillárreakciókat messzemenően befolyásolja.

## 5. Szilárdsági vizsgálatok

Az 1200 °C-on kiégetett próbatesteket hajlító- és nyomószilárdság mérésnek vetettük alá. A 7. ábrán mutatjuk be a vizsgálati eredményeket; a tömörség logaritmusának függvényében a nyomószilárdság változását. Az aktivált



7. ábra. Szilárdsági vizsgálatok

minták nyomószilárdsága nagyságrendileg kisebb, mint az öröletlen mintáké, ami az ensztatit megjelenéssel magyarázható, ugyanis ennek jelenléte a szilárdság nagyarányú csökkenését okozza.

### Következtetések

Az alkalmazott gőzölés és autoklávolás, ill. a telített párateres kezelés szerepe nagyon fontosnak bizonyult. A mechanikai aktiválás ugyanis felszabadítja a pirofillit szerkezeti OH-csoportjait, ezek a tehermentesítés után a kristálystruktúra leépülése miatt az eredeti szerkezetbe reverzibilisen visszaépülni már nem tudnak; hanem víz formájában a különböző kémiai összetételű, aktivált szemcsék közti szubmikroszkópos hézagokban gyűlnek

össze. A gőzölés, autoklávolás és a telített párateres kezelés lényegesen elősegíti a rendszerben a kondenzációs folyamatokat és ezzel egyidejűleg a kapillárreakciókat is. Komplex hidrogél tud így kialakulni, aminek igen fontos gócképző hatása van a hevítés alatti fázisátalakulásokra, vagyis a későbbi termikus reakciókat messzemenően befolyásolja.

### Összefoglalás

A pirofillit—MgO modellrendszerben az őrlés alatti mechanikai hatások következtében végbemenő anyagszerkezeti és kémiai átalakulásokat és az átalakulások mechanizmusát vizsgáltuk, különös tekintettel az aktivált rendszer további reakciókra való hajlamának felderítésére és a kapillárkondenzációs folyamatok vizsgálatára.

A kísérleti modellrendszerben az aktiválás hatására lejátszódó kondenzációs folyamatok eredményeként egy gócképző komplex gél kialakulását tapasztaltuk, ami a belső morfológiát és a termikus reakciókat jelentősen befolyásolta, és rendkívüli kihatással volt az aktivált minták szilárdságára.

### Summary

Mechano-chemistry comprises those structural and physicochemical changes (as well as the chemical reactions) which are induced in solids by deformation disintegration and dispersion as a result of application of mechanical energy, or which are the consequence of such actions.

The mechanochemical activation of the pyrophyllite—MgO model system was carried out by grinding in a satellite mill. The investigation methods used after grinding included X-ray diffraction, thermal analysis, solubility and strength measurements. The water vapor equilibria and capillary reactions of the mixture were determined by energy levels from adsorption potential curves. The role of mechanical activation and condensed water in capillaries was studied during chemical and structural processes. A complex gel can be formed after activation, which has an important nucleation effect and may affect thermal reactions and internal morphology to a considerable extent.

### Irodalom

- /1/ Juhász, A. Z., Opoczky, L.: Mechanical activation of minerals by grinding: pulverising and morphology of particles. Akadémiai Kiadó, Bp. 1990.
- /2/ Juhász A. Z.: Építőanyag, 25. (1973) 9. 333—338.
- /3/ Juhász A. Z.: Kémiai Közlemények, 48, 167—187, 1977.
- /4/ Juhász, A. Z.: Colloid Polym. Sci. 267 (1989) 1036—1054.
- /5/ Juhász A. Z.: Építőanyag, 44. (1992) 1. 2—9.



- /6/ Grofcsik J.: A kerámia elméleti alapjai. akadémiai Kiadó, Bp. 1956.
- /7/ Koch S., Sztrókay, K. I.: Ásványtan. Tankönyvkiadó, Bp. 1989.
- /8/ Budnikov, P. P., Ginsztling, A. M.: Szilárd fázisú reakciók. Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1968.
- /9/ MacKenzie, K. J. D., Brown, W. M., Meinhold, D. H., Bowden, M. E.: Journal of Am. Ceram. Soc. 1985. No. 68 (5) 266—273.
- /10/ Wardle, R., Bridlez, G. W.: Am. Miner. 1972. No. 57 (1) 732—750.
- /11/ Jónás, K., Kotsis, I., Vassányi, I.: Freiberg Forschung... 1981. A 653, 41—50.



## AKTÍVSZÉN ELŐÁLLÍTÁSA HULLADÉKANYAGOKBÓL

BÓTA ATTILA, LÁSZLÓ KRISZTINA, SIMAY ÁGNES, NAGY LAJOS GYÖRGY,  
FRISCHKORN, K. B.\*<sup>\*</sup>, SCHMIDT, H.\*<sup>\*</sup>

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, H-1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.,

\*Kutatóközpont, KFA Jülich, Alkalmazott Fizikai Kémia Intézet, D-5170 Jülich, KFA, IPC)

### Bevezetés

Általában aktív szenet olyan alapanyagokból állítanak elő, amelyek magas szén- és alacsony hamutartalommal (például fekete kőszén, növényi hulladék: kókuszdió héja) és megfelelő mechanikai szilárdsággal rendelkeznek.

A környezetvédelmi problémák növekedésével, a hulladékanyagok adszorpciós tulajdonságú terméké (aktív szén) való konvertálása két szempontból is előnyös: egyrészt egy alternatívát jelent a hulladékanyagok megsemmisítése, a hulladékok közvetlen elégetése mellett, másrészt a kinyert termékek a környezetvédelemben felhasználhatók. A következőkben azt a vizsgálatsorozatot mutatjuk be, amelynek során az alapanyagok a legegyszerűbb módon, laboratóriumi berendezésben alakíthatók aktív széné vagy aktív szényszerű terméké.

A modern gyártási technológiának megfelelően az aktív szén előállítását két lépésben végeztük el. Az első lépésben az anyagot levegőtől elzárt térben elszénestítettük, karbonizáltuk. A művelet technológiai paramétereit a nyersanyag termoanalitikai vizsgálatával határoztuk meg /1/. A műveletben összetett reakciók során mérgező melléktermékek keletkeznek, amelyeknek kezelését és megsemmisítését feltétlenül számításba kell vennünk egy nagyüzemi technológia kialakítása során /2/. A második lépésben a köztiterméket vízgőzzel, 900 °C-on aktiváltuk. A kísérletek során egy adott aktiválási műveletet követtünk, amely alkalmas arra, hogy eldöntsük, vajon a nyersanyag egyáltalán aktív szényszerű terméké alakítható-e.

Az aktiválás folyamata a szilárd szén és az aktiváló ágens közötti határretegben zajlik le. A folyamat során a szilárd szénváz szabályos és kevésbé szabályos grafitstruktúrájú krisztallitjai közül egyre nagyobb hányad ég ki, és az aktiválási idő bizonyos határig tartó növelésével nagy fajlagos

felületű termék keletkezik. A mikro- és mezopórusok a kiégett krisztallitok és krisztallit csoportok helyén formálódnak, ezért jogosan feltételezhetjük, hogy a pórusok és a krisztallitok mérete között erős korreláció van, azaz az uralkodó pórusméret-tartományok és a szilárd vázban megfigyelhető egységek mérete hasonló, amelyet adszorpciós és röntgendiffrakciós módszerek együttes alkalmazásával bizonyíthatunk. A kétféle vizsgálati módszer azért eredményes, mert az aktiválási folyamat során formálódó pórusszerkezet és a szintén változó mátrix szerkezet között olyan összefüggéseket tár fel, amelyek az aktiválási technológia optimális kialakítását szolgálják /3, 4, 5, 6/.

A pórusok méretét, eloszlását, valamint a fajlagos felület nagyságát az adszorpciós izotermák alapján számíthatjuk, és ezeket általában volumetrikus készülékben határozzák meg /7/.

Pórusos anyagok vizsgálatának univerzális módszere a kisszögű röntgensugár szórási (KSZRSZ) technika, amely mind a pórusok, mind a szilárd váz kolloidális méretű szerveződéseinek leírására alkalmas. A KSZRSZ görbék leggyakrabban megfigyelt paramétere a Guinier-sugár, amelyet a szórt intenzitásból az alábbi, az ún. Guinier-egyenlet alapján számolhatunk:

$$\ln I = \ln I_0 - b R^2 s^2,$$

ahol  $I$  a KSZRSZ intenzitása az  $s$  szórásváltozó értékénél ( $s = (2/\lambda) \sin \theta$ ,  $\lambda$  a röntgensugár hullámhossza,  $\theta$  a szórási szög fele) és  $I_0$ ,  $b$  konstansok.

A mátrix elemi egységei és a pórusszerkezet közötti direkt összefüggést a Dubinin által megfogalmazott egyszerű képlet fejezi ki:

$$E_0 R = \text{konstans} / \text{kJ nm/mól}/,$$

ahol az  $E_0$  a karakterisztikus adszorpciós energia, ami fordítva arányos a mikropórusmérettel és  $R$  a Guinier-sugár, a szén kompakt egységeinek mérete, ami általában a krisztallithalmazok méretének felel meg. A konstans értéke 10-15 között változik az aktívszén típusától függően /8/.

### Felhasznált anyagok és módszerek

A felhasznált alapanyagok különböző eredetűek és szerkezetűek. A minták többségében a széntartalom cellulóz és lignin formában van jelen. A háztartások hulladékai jelentős mennyiségben, kb. 60%-ban tartalmaznak papírt. A papírhulladékok nagy része csomagolóanyag, amelyet impregnálás céljából poly-etilén-tereftaláttal (PET) vonnak be. A PET és a papír aktiválhatóságát

elkülönítve szándékoztuk vizsgálni, ezért a kísérletsorozatban PET granulátumot önmagában is használtunk.

A kísérlet során az alábbi nyersanyagokat és hulladékanyagokat vizsgáltuk:

- poly-etilén-tereftalát (PET) granulátum,
- papír (cellulóz, lignin),
- gabonafélék maghéja (mezőgazdasági hulladék),
- háztartási szemét,
- autóabroncs gumi,
- autóroncs zúzalék könnyűfrakciója.

Az anyagokat a jülichi Kutatóközpont kísérleti pirolizáló berendezésében karbonizáltuk. A felsorolt minták a PET granulátum és a gabonahéj kivételével zömében finom eloszlású szemcsékből állt. Az aktiválást csak darabos mintákkal tudtuk elvégezni, ezért ezeket a mintákat bitumen kötőanyag segítségével granuláltuk. A granulált minták szemcseméretét 3-5 mm közé állítottuk be, és az aktiválást 18 g/óra vízadagolás mellett, 900 °C-on, nitrogén atmoszférában, egy forgó kvarcreaktorban végeztük el. Az aktiválás időtartamát gyors minősítő módszerek eredményei alapján állítottuk be.

A jód-szám ( $I_2$ -szám) és a metilénkék-szám (MK-szám) meghatározás gyorsan elvégezhető rutin analitikai eljárások. A jód-szám a fajlagos felület gyors, tájékozódó jellegű mérését szolgálja, az empirikus szabálynak megfelelően 1 g adszorbeált jód 1 m<sup>2</sup>/g gázadszorpciós módszerrel mért fajlagos felületnek felel meg. Az MK-szám a mezopórusok jelenlétére utal, így a két módszer egyidejű mérésével a pórusszerkezet változására következtethetünk.

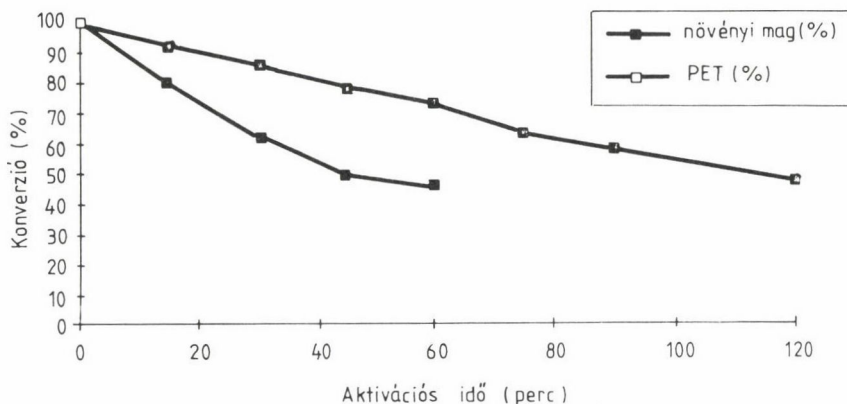
Kisszögű röntgensugár szórási (KSZRSZ) technikát csak az első kettő minta összehasonlító szerkezeti vizsgálatánál alkalmaztunk. Seifert-berendezésben mértünk, léptetéses üzemmódban, 80 µm-es kilépő és 20 µm-es detektorrésekkel, CuK<sub>α</sub> sugárral, transzmissziós üzemmódban,  $s = 0,003 - 0,1$  szórásváltozó tartományban.

A gázadszorpciós vizsgálatokat Carlo Erba Instruments MI.100 típusú automata, volumetrikus elven működő készülékekkel végeztük, nitrogén gáz felhasználásával.

## Eredmények

### 1. A finomszerkezet vizsgálata

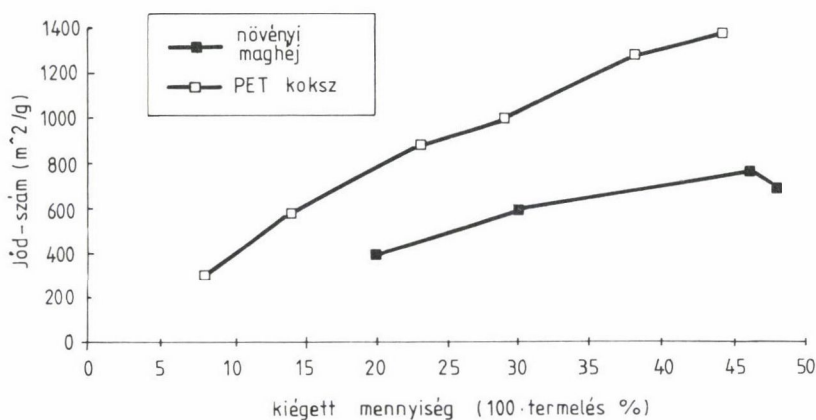
A felhasznált anyagok közül a karbonizált PET-kokszt és a növényi maghéj ideális alapanyagait az aktívshénnek, mindkettő magas szén- és alacsony hamu-



1. ábra. A minta tömegének változása az aktiválási idő függvényében

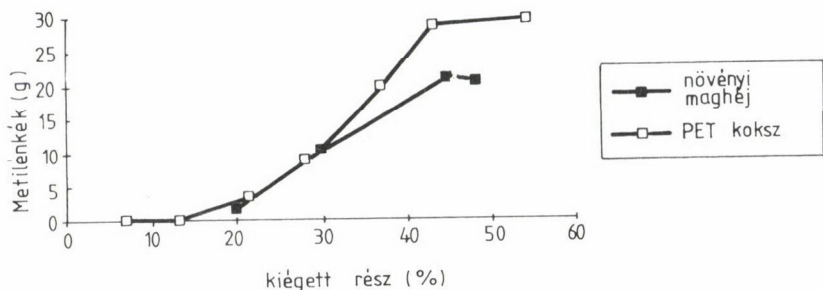
tartalmú. Az irodalmi ismeretek alapján várható, hogy ezen anyagokból előállított aktív szenek finomszerkezete eltérő, mert a polymerstruktúra homogénebb méreteloszlású egységeket szolgáltat aktivált állapotban, mint az összetett növényi struktúra. Az eltérő alapanyagokból eredő változásokat mértük az aktiválási folyamat során. Az 1. ábrán bemutatjuk a két karbonizált anyag tömegének csökkenését az aktiválási idő függvényében. Adott aktiválási időnél a karbonizált növényi anyag nagyobb konverziót szenved, mint a PET-koksz.

A termékek  $I_2$ -számát és ezzel arányos fajlagos felületét a kiégett tömeghányad függvényében ábrázolva, a formálódó mikropórustartományok mennyi-



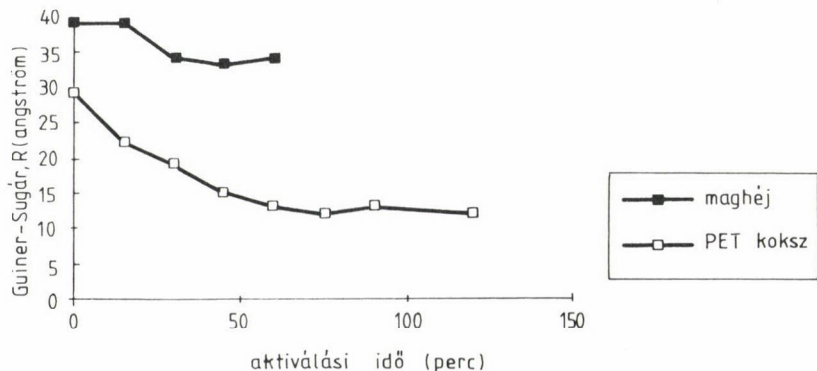
2. ábra. A  $I_2$ -számmal jellemzett fajlagos felület növekedése a kiégett tömeghányad függvényében





3. ábra. A metilénkék adszorpciójának változása a kiégett tömeghányad függvényében

ségét követhetjük nyomon (2. ábra). A PET aktívszén közelítőleg kétszer nagyobb fajlagos felületet produkál ugyanannál a kiégett hányadnál, mint a növényi eredetű aktívszén. Tehát a PET aktívszén pórusai zömében mikroméretűek, és szénvázának átlagos krisztallitmérete jelentősen kisebb, mint a növényi aktívszéné. Másrészt a nagyobb krisztallitméreteknél a szomszédos krisztallitok, azaz a pórusfalak átégése és ezzel a felület egy maximum utáni csökkenése alacsonyabb kiégett anyaghányadnál következik be, amit a 2. ábrán a görbék menetéről szintén megállapíthatunk. A metilénkék adszorpció görbéi előbbi következtetéseinket igazolják (3. ábra). A nagyobb méretű molekula adszorpciója a PET esetén még a 20%-os kiégés (közelítőleg  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ -os fajlagos felület mellett) esetén is csekély. A pórusméret-eloszlásra vonatkozó elképzeléseinket, amelyeket a gyors minősítő eljárások eredményeire alapoztunk, a gázadszorpciós pórusméret-eloszlás mérések teljes mértékben igazolták.



4. ábra. A Guinier-sugár változása az aktiválási idő függvényében

Az aktiválás hatására a mátrixban bekövetkező változásokat a 4. ábrán mutatjuk be. A Guinier-sugár változása alapján tehát, a növényi eredetű mintában a fajlagos felület és evvel együtt a pórustérfogat növekedését zömében a kiégett egységek szolgáltatják, míg a PET-koksiban a kiégés mellett a krisztallit-csoportok szétesése "geometriai" úton is hozzájárul a fajlagos felület növekedéséhez.

## 2. Aktív szenek ipari hulladékokból

A karbonizált alapanyagok, az aktiválás számára fontos paramétereit az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az autógumiban a széntartalom grafit formában van jelen. A háztartási hulladék és az autóroncs zúzalék alacsony széntartalommal rendelkezik, így várhatóan kis fajlagos felületű aktivált formát eredményez. A papírból készült minta adszorpciós tulajdonságai nagyon hasonlóan a növényi alapanyagból készült termékével, ezért ennek tulajdonságait a továbbiakban nem elemezzük. A formázott mintákat egységesen 30 percig aktiváltuk. Az aktivált minták a 2. táblázat minősítő adatai szerint jelentősen eltérő adszorpciós tulajdonságokkal rendelkeznek.

A növényi maghéj a korábbi vizsgálatoknak megfelelően jelentős arányban tartalmaz mikropórusokat. Az autógumi kivételével a többi minta alacsony mikropórustérfogattal rendelkezik, ami az alacsony széntartalomhoz képest hosszú aktiválási idővel magyarázható. A minták mikro- (amelynek sugara,  $r < 1,5$  nm) és teljes (mikro, mezo, makro) pórustérfogatát az 5. ábrán láthatjuk. Az ábrán a két oszlop különbsége reprezentálja a mezo- és makropórusokat, amelyek a nagyobb molekulák számára hozzáférhetők. Figyelemreméltó tény, hogy a minták különböző eredetük ellenére hasonló pórustérfogattal rendelkeznek a mezo- és makropórusok összegében. Az aktív mezopórusok méreteleloszlása jól tükrözi az egyes minták alapanyagának jellegzetességeit. Például az autógumiból készült aktivátum a mezopórusméret felső határának megfelelő pórusokat tartalmaz, utalva a korom nagy kiterjedésű grafitkrisztallitjaira.

Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy a különböző hulladékanyagok eltérő adszorpciós tulajdonságú aktív szenné vagy aktív szénszerű terméké alakíthatók. Alacsony széntartalmuk ellenére is rendelkeznek olyan adszorpciós kapacitással, ami gyakorlati alkalmazásra számba vehető. Ilyen összetételű anyagok felhasználása a bennük lévő vízzeloldható szervesetlen tartalomtól függ, amelynek részletes vizsgálatáról a következő közleményünkben számolunk be.

### 1. táblázat

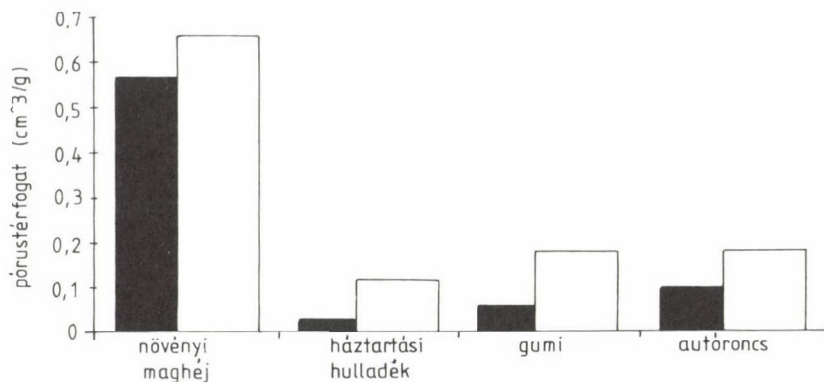
A karbonizált alapanyagok összetétele

Nyersanyagok	Hamutartalom	Illóanyag-tartalom	Széntartalom
	/%/	/%/	/%/
	$\Delta = \pm 1\%$	$\Delta = \pm 1\%$	$\Delta = \pm 1\%$
növényi maghéj	11	13	76
háztartási hulladék	57	31	12
autógumi	19	10	71
autóroncs zúzalék	65	25	10

### 2. táblázat

Az aktivált minták minősítő paraméterei

Aktivált termékek	Fajlagos felület, /m <sup>2</sup> /g/	Fajlagos felület, /m <sup>2</sup> /g/	Jód-szám /mg/g/	Metilénkék adszorpció
	N <sub>2</sub> adszorpció $\Delta = \pm 2\%$	N <sub>2</sub> adszorpció N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> elegyből $\Delta = \pm 2\%$	$\Delta = \pm 3\%$	/g/100 g/ $\Delta = \pm 5\%$
maghéj	1050	810	810	17,5
háztartási hulladék	90	210	105	2,3
autógumi	140	127	170	2,0
autózúzalék	205	115	280	6,0



5. ábra. A minták mikropórus és teljes pórustartományai

## Összefoglalás

Elméletileg minden széntartalmú szerves anyag aktívszénként alakítható, de az alapanyag sajátosságai (amelyet elsődlegesen a nyersanyag szén-, illóanyag- és hamutartalmával jellemezhetünk) döntően befolyásolják a termék minőségét. Munkánk célja az volt, hogy adott nyersanyagból egyszerű aktiválási technológiával adszorbens tulajdonságokkal rendelkező karbonizátumot állítsunk elő. Közleményünkben a különböző eredetű mezőgazdasági, ipari és kommunális eredetű hulladékok (polymeranyagok maradékai, háztartási szemét, mezőgazdasági termékek hulladékai, autógumi, autóröncs zúzalék úgynevezett könnyűfrakciója) aktívszénszerű terméké váló alakíthatóságát mutatjuk be.

Az előállított termékek adszorpciós tulajdonságai igen eltérőek és ezek az eltérések jól értelmezhetők a kiindulási alapanyagok finomszerkezetének különbségeivel. A minták ugyan alacsony fajlagos felületűek, de jelentékeny, a nagy fajlagos felületű aktív szenekével összehasonlítható, adszorpciós kapacitással rendelkeznek a mézo- és makropórus tartományokban. Ilyen póruskarakterű anyagok gyakorlati felhasználása a súlyosan terhelt ipari szennyvizek tisztításánál jöhet számításba.

## Summary

Theoretically any type of carbonaceous material can be converted to active carbon, but the properties of the raw material (fix carbon, volatile matter, ash content) predestinate the quality of the product. The aim of the present work was to prepare carbonaceous adsorbents using simple activation technology.

In our study the investigations justify that the various raw materials (refuse of polymers, domestic waste, agricultural by-product, auto-rubber, autoshrredder-lightfraction) can be converted to carbonaceous final product with active carbons characters and these products show very different adsorption behaviors, and dispose of special pore distribution connected with the fine structures of the raw materials matrix. The low specific surface area of the samples does not always go with small adsorption capacity in the meso and macro pore range. The products prepared from waste materials with large pore radii can be applied in cleaning of the waste water serving the matter of the environmental protection.

Ezt a munkát az OMFB 65. sz. projektje támogatta.

## Irodalom

- /1/ Noszkó, H. L. et al.: Periodica Polytechnica 28 (1984) 293—297.
- /2/ Frischkorn, C. B., Subklew, G.: Thermische Behandlung gewerbliche Abfälle, Research Centrum Jülich (KFA) Annual Report 1991.
- /3/ Dubinin, M. M.: Adsorptia i Poristost, Nauka, Moskow 1972.
- /4/ Dubinin, M. M.: Carbon 18 (1980) 355—364.
- /5/ Jánosi, A., Stoeckli, H. F.: Carbon 17 (1991) 635—637.
- /6/ Bota, A. J.: Appl. Cryst. 24 (1991) 635—637.
- /7/ Gregg, S. J., Sing, K. S. W.: Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London 1967.
- /8/ Dubinin, M. M.: Carbon 20 (1982) 195.
- /9/ Norit Testing Methods, Norit N.V.-Holland, Special publication.

## MONODISZPERZ ANIZOMETRIKUS RÉSZECSKÉK ALAKJÁNAK MEGHATÁROZÁSA

KOVÁCS PÉTER, NAGY MIKLÓS

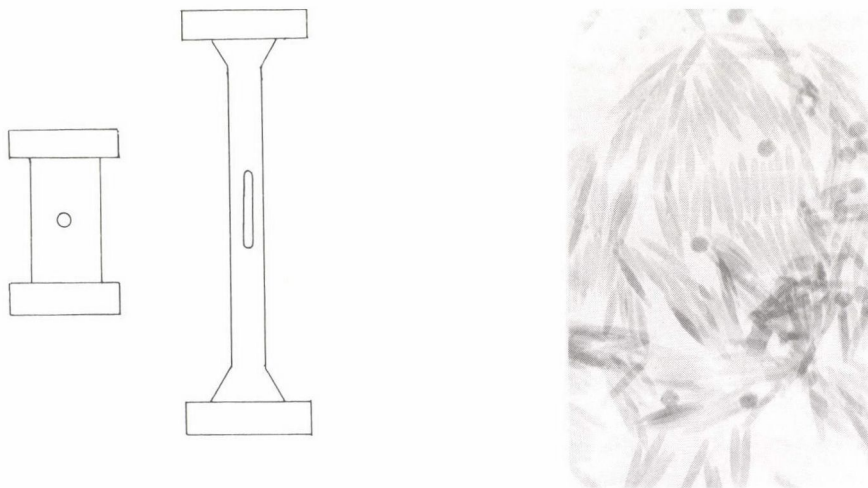
(ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszék,  
H-1518 Budapest 112, Pf. 32.)

Amíg a monodiszperz kolloidméretű gömb alakú részecskéket tartalmazó rendszerek széles körben tárgyaltak az irodalomban, addig az ilyen méretű anizometrikus részecskéket tartalmazó rendszerek átfogó vizsgálatára eddig nem került sor, pedig a polimerkémia, a biokémia, a polimer folyadékkristály kémia erre egyre nagyobb érdeklődést mutat. Az átfogó vizsgálatok hiányának oka az, hogy azonos kémiai összetételű, azonos térfogatú, de különböző mértékben anizometrikus részecskék előállítására eddig nem volt mód. Az ilyen igényeknek megfelelő részecskék előállítása először Nagy és Keller /1/ munkája nyomán vált lehetővé. A szerzők monodiszperz gömb alakú polisztirol (PS) latexből kiindulva készítettek különböző tengelyarányú, geometriailag szabályos forgási ellipszoid alakú részecskéket. A szerzők, majd később C. C. Ho és mtsai /2/ elektronmikroszkópos képek statisztikus értékelése alapján bizonyították, hogy a módszerrel igen szűk tengelyarány-eloszlású részecskék állíthatók elő.

A módszer alapelve a következő: a gömb alakú PS részecskéket tartalmazó latexet polivinilalkohol (PVA) oldatba keverik, az oldatot beszárítják. A száraz filmből csíkokat vágnak, ezeket megfelelő nyújtórámába helyezik és olyan hőmérsékletű olajfürdőbe mártják, amely hőmérsékleten a PVA gumrugalmas, a PS pedig folyékony állapotban van. Ezen a hőmérsékleten a filmet a kívánt mértékben megnyújtják, és ebben a nyújtott állapotban hagyják lehűlni szobahőmérsékletre, ahol mindkét anyag a  $T_g$  alá kerül. Ezután a PVA-t feloldják, és a nyújtott részecskéket centrifugálással kinyerik az oldatból. Az eljárás sematikus menete és egy nyújtott részecske elektronmikroszkópos képe az 1. ábrán látható.

A módszer természetesen más rendszerekre is alkalmazható megfelelő  $T_g$  és  $T_f$  mellett azzal a megszorítással, hogy a nyújtott részecskék ne duzzadjanak vagy oldódjanak a beágyazó polimer oldószerében.





1. ábra

Jelen munkánk célja a Nagy--Keller módszerével előállított azonos térfogatú, de különböző tengelyarányú ellipszoid alakú részecskék tengelyarányának meghatározása volt szedimentáció és fényszórás méréssel. Az anizometrikus részecskék méretének és tengelyarányának elméleti számítása e két mérési módszer adataiból már régen ismert az irodalomban /3--4/, de ezen elméletek szisztematikus kísérleti ellenőrzése eddig nem történt meg.

### **Anyagok és a részecskék előállítása**

A 70 nm részecske sugarú monodiszperz PS latexet Wanderhof /5/ módszerével állítottuk elő. Az így előállított részecskék  $T_f$ -e 90-100 °C. A beágyazó PVA molekulatömege 120 000, acetáttartalma 5% volt.

A PVA 5%-os vizes oldatába szárazanyagra vonatkoztatott 5% latexet kevertünk. A keveréket gondosan vízszintezett üveglapra öntöttük és hagytuk megszáradni. A száraz filmből 2 cm széles csíkokat vágunk, ezeket keretbe fogva az előre meghatározott hosszúságúra nyújtottuk 140 °C-os olajfürdőben, majd ebben a nyújtott állapotban szobahőmérsékletre hűtöttük. A kiindulási film  $l_0$  és a nyújtott film  $l$  hossza az alábbi kapcsolatban áll a keletkezett részecskék tengelyarányával ( $a/b$ ):

$$(l/l_0)^{3/2} = a/b, \quad (1)$$

ahol  $a$  és  $b$  az ellipszoid fél nagy-, illetőleg fél kistengelye.



Ezután a film két nem párhuzamos végét (1. 1. ábra) levágtuk és 30/70%-os propanol/víz elegyben, amely 1 mmol NaDBS-t is tartalmazott, feloldottuk a filmet 40 °C-on. Az NaDBS-re két okból volt szükség. Egyrészt az adszorbeálódott PVA réteg zavarta volna a méretmeghatározást, ezt — mint kimutattuk — az erősebben adszorbeálódó NaDBS leszorítja a felületről. Másrészt a vizsgálatok azt mutatták, hogy a latex szárításkor elveszti töltését, így a többszöri centrifugálás során az adszorbeálódott NaDBS biztosítja a részecskék stabilitását.

Az 5% acetáttartalmú PVA használata azért volt szükséges, mert a kisebb acetáttartalmú film csak 80 °C körüli hőmérsékleten oldódik, ezen a hőmérsékleten a deformált részecskék már lágyulnak és a felületi erők hatására igyekeznek visszanyerni gömb alakjukat, tehát nem tartják meg a kívánt tengelyarányt.

### Szedimentációs vizsgálatok

Az ülepedési sebességből Perrin /3/ munkája nyomán számíthatjuk az úgynevezett formafaktort ( $f/f_0$ ) a /2/ egyenlet alapján

$$\frac{f}{f_0} = \frac{m(1 - V \rho_0)}{6 \pi \eta_0 r s}, \quad (2)$$

ahol  $m$  a részecske tömege,

$V$  a részecske parciális fajlagos térfogata,

$\rho_0 \eta_0$  a közeg sűrűsége, ill. viszkozitása,

$r$  a gömb alakú részecske sugara,

$s$  az anizometrikus részecske szedimentációs állandója.

A (2) egyenletből láthatjuk, hogy a formafaktor kiszámításához szükség van az anizometrikus részecskével azonos térfogatú gömb sugarára, amelyet vagy ismerünk, vagy a részecske ismert tömegéből és sűrűségéből kell kiszámítani. Tehát a formafaktor kiszámításához a szedimentációs állandó egyedüli ismerete nem elegendő.

A formafaktor a (3) egyenlet szerinti kapcsolatban van a tengelyaránnyal

$$\frac{f}{f_0} = \frac{(1-q^2)^{1/2}}{q^{2/3} \ln(1 + (1-q^2)^{1/2}) / q}; \quad q = b/a. \quad (3)$$

A (3) egyenletből a tengelyarány számítógépes illesztéssel kapható meg.

1. táblázat

El.mikr. a/b	Sed. állandó $s/10^{-11}s$	Sed. a/b	El.mikr./Sed. a/b
1	6,59	1	1
2,3	6,30	2,9	1,3
3,1	6,0	3,5	1,2
4,2	5,5	5,2	1,2
4,6	5,22	6,3	1,4
6,2	4,72	8,7	1,4
7,4	4,47	10,2	1,4

2. táblázat

	$r_0 = 68,5 \text{ nm}$ $s/10^{-11} s$	$r_0 = 70,6 \text{ nm}$ a/b	a/b
+5%	4,69	8,8	
0	4,47	10,2	12,2
-5%	4,24	11,9	

Az 1. táblázatban az elektronmikroszkópos kép alapján mért tengelyarányokat a nulla koncentrációra extrapolált szedimentációs állandókat, az ebből a /2–3/ egyenletekkel számított a/b értékeket és a két adat hányadosát tüntettük fel. A táblázatból látható, hogy a szedimentációs állandóból számított tengelyarányok 20–40%-kal nagyobbak, mint az elektronmikroszkóppal mért értékek. A 2. táblázatban a szedimentációs állandó és az  $r_0$  hibájának hatását tüntettük fel a számított a/b értékére. A táblázat azt mutatja, hogy 5% eltérés a szedimentációs állandóban másfél egységnyi eltérést okoz a/b-ben. Az  $r_0$ -ban elkövetett 3% hibának 2 egységnyi eltérés az eredménye. Ezekből az adatokból láthatjuk, hogy a pontos tengelyarány meghatározásához nagyon pontos mérési adatokra van szükség és a kísérleti adatoknak az elméleti adatokkal való egyezése is csak mérsékeltnek mondható.

### A fényszórásmérés és eredményei

A fényszórásméréseket Brice Phoenix fényszórásmérő fotométerrel végeztük 435 nm hullámhosszon 26–60° szögtartományban. Mivel az eredeti Debye (4) egyenletnek csak az iránytangensére van szükségünk

$$\frac{K_C}{R_\theta} = \frac{1}{M} + \frac{16 \pi^2 \langle s^2 \rangle}{3 \lambda^2 M} \sin^2(\theta/2) \quad (4)$$

és  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  gdm<sup>-3</sup> koncentrációtartományban koncentrációfüggést nem tapasztaltunk, a méréseket az egyszerűsített (5) Debye-egyenlettel értékeltük, így az optikai konstansok meghatározására nem volt szükség.

$$\frac{1}{R_\theta} = A + A \frac{16 \pi^2 \langle s^2 \rangle}{3 \lambda^2} \sin^2(\theta/2), \quad (5)$$

ahol  $R_\theta$  a redukált intenzitás,  
 $\langle s^2 \rangle$  a tehetetlenségi sugár,  
 $\theta$  a megfigyelés szöge,  
 $\lambda$  a beeső fény hullámhossza,  
 $A$  a függvény tengelymetszete.

A tehetetlenségi sugár függése a karakterisztikus dimenzióktól gömbre, rúdra és polimer láncra ismert az irodalomban, ellipszoidra ilyen adat nem található, ezért erre összefüggést vezettünk le (6), amely szerint

$$\langle s^2 \rangle = (2 b^2 + a^2)/5. \quad (6)$$

Az ellipszoid két féltengelyének számításához még egy egyenletre van szükség, itt kihasználhatjuk a gömb és a belőle készített ellipszoid térfogatának azonosságát, azaz

$$4/3 \pi r_0^3 = 4/3 \pi a b^2. \quad (7)$$

A (6) és (7) egyenletből következik:

$$a^3 - 5 \langle s^2 \rangle a + 2 r_0^3 = 0. \quad (8)$$

A 3. táblázatban az elektronmikroszkóppal kapott és a fényszórásmérésből számított tengelyarányokat tüntettük fel.

3. táblázat

a/b El.mik.	2,3	3,6	4,3	4,7	6,2	7,3
a/b Fénysz.	7,4	7,4	12,2	10,5	18,0	21,0
a/b Korr.	1,9	3,3	4,0	5,0	6,2	7,3

A táblázat első két sorából láthatjuk, hogy a fényszórásból számított értékek sokkal nagyobbak a valódinak tekinthető elektronmikroszkópos adatoknál. Számításaink azt mutatták, hogy a számított  $\langle s^2 \rangle$  értékek a kelletténél jó közelítéssel négyszer nagyobbak. Ha ezt a korrekciót figyelembe vesszük, a (9) egyenlethez jutunk:

$$\langle s^2 \rangle = (2 b^2 + a^2)/20, \quad (9)$$

s az ezzel számított eredmények a 3. táblázat harmadik sorában találhatók, amelyek már jó egyezésben vannak az elektronmikroszkópos adatokkal.

A 4. táblázatban bemutatjuk a mérési hibák hatását az (5) egyenlettel a számított tengelyarányra.

A táblázatból levonhatjuk azt a következtetést, hogy az (5) egyenlet iránytangensében elkövetett 10% hiba a számított tengelyarányban 30%, a tengelymetszetben elkövetett 10% hiba 20% eltérést jelent a tengelyarányban. Az  $r_0$  7%-os hibája 10% eltérést eredményez a/b-ben.

Kísérleteink és számításaink eredményeit összefoglalva megállapíthatjuk, hogy fényszórásmérési adatokból a (9) egyenlet alapján számított tengelyarányok elfogadható egyezésben vannak az elektronmikroszkópos adatokkal, a

4. táblázat

$r_0 = 70 \text{ nm}$			
Merevedékség			
Hiba %	$\langle s^2 \rangle^{1/2}$ nm		a/b
+10	139,4		9,2
+ 5	127,8		8,1
0	117,9		7,1
- 5	109,2		6,3
-10	101,6		5,6
Tengelymetszet			
Hiba %	$\langle s^2 \rangle^{1/2}$ nm		a/b
+10	132,9		8,6
0	117,9		7,1
-10	107,0		6,1
Hiba %	$r_0/\text{nm}$	$\langle s^2 \rangle^{1/2}$	a/b
+7	70	117,9	7,1
0	75	117,9	6,4
-7	80	117,9	5,7

szedimentáció sebességéből számított adatok ilyen mértékű egyeztetése további vizsgálatokat igényel. Ezenkívül az itt közölt hibaszámítási táblázatokból látszik, hogy a valódi tengelyarányok meghatározásához nagyon pontos kísérleti adatokra van szükségünk.

### Összefoglalás

Monodiszperz ellipszoid alakú részecskéket állítottunk elő Nagy és Keller módszerével /1/. A vizsgált hat minta tengelyaránya 2 és 7 között változott. A fényszórás és szedimentációs állandó mérés adataiból számítható tengelyarányokat hasonlítottuk össze az elektronmikroszkópos felvételeken mérhető adatokkal. Mérési eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy a fényszórási adatokból számítható tehetetlenségi sugár négyszer, a szedimentációs állandóból számítható tengelyarány 20-40%-kal nagyobb, mint a valódinak tekinthető elektronmikroszkópos kép alapján meghatározott értékek.

### Summary

Monodisperse ellipsoidal particles were prepared by Nagy-Keller's method /1/. The axial ratios of six investigated samples were in the range of 2 to 7. The axial ratio data calculated from light scattering and sedimentation measurements were compared with data obtained from transmission electron microscopy. From the light scattering measurements it can be concluded, that the measured radius of gyration values are four times higher than the calculated ones on the basis of electron microscopic pictures. The axial ratios calculated from sedimentation coefficients are about 20-40% higher than the measured ones on the electron micrographs.

### Irodalom

1. Nagy, M., Keller, A., Polym. Comm. 30 (1989) p. 130.
2. Ho, C. C., Keller, A., Odel, J., Ottewill, H., Polym. International 30 (1993) p. 207.
3. Perrin, F., J. Phys et Radium 7 (1936) p. 1.
4. Debye, P., J. Phys. and Coll. Chem. 51 (1947) p. 18.





## HIDROFÓBIZÁLT SZILÁRD RÉSZECSKÉK TERÍTÉSE VÍZ—LEVEGŐ HATÁRFELÜLETEN

HÓRVÖLGYI ZOLTÁN\*, NÉMETH SÁNDOR, JÁNOS H. FENDLER

(Syracuse University, Department of Chemistry, Syracuse, N.Y. 13244-4100, USA)

### Bevezetés

Szilárd részecskék (monorétegű) felhalmozódása folyadék--fluid határfelületen gyakran megfigyelhető természeti és ipari folyamatokban egyaránt (természetes és ipari vizeken való szennyfelhalmozódás; kőolaj-kitermelés, melynek kellemetlen velejárója lehet szilárd részecskékkel stabilizált ún. Pickering-emulziók felszínre kerülése; ércdúsítás flotálással stb.). A folyadék--fluid határfelületeken levő, szilárd monorétegek vizsgálata gyakorlati szempontból tehát igen indokolt /1--3/.

A szilárd részecskékből felépülő monorétegek újabban kétdimenziós növekedési és fázisátalakulási vizsgálatok kitűnő modelljei /4--8/. A gyakorlati és tudományos szempontból is fontos jelenségek értelmezéséhez a folyadék--fluid határfelületen kialakult, szilárd részecskékből álló monoréteg egyedi részecskéi közötti kapilláris és kolloid kölcsönhatási viszonyok tanulmányozása, valamint aggregált halmazaik szerkezeti erőinek jellemzése nélkülözhetetlen /9--12/ feladat.

Közvetlen módszer lehet a folyadék--fluid határfelületbe juttatott részecskék kétdimenziós halmaza összenyomhatóságának vizsgálata Langmuir vagy Wilhelmy filmmérlegben /13--14/. Ez a lehetőség igen kézenfekvő, és sok szempontból analóg a háromdimenziós ultracentrifugás vizsgálatokkal, megvalósítása azonban nem mentes a nehézségektől. Ezt mutatja az a tény is, hogy az utóbbi évtizedekben, habár felismerték a módszer jelentőségét, nem sok publikáció látott napvilágot a témakörben. A problémák alapvetően a monoréteg (organikus fázisból való) terítésével kapcsolatosak:

---

\*Jelenlegi munkahelye: Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék, 1111 Budapest, Egry József u. 20--22.

-- nyerhető-e homogén, inkohereus, a kétdimenziós gáz modelljének közelítően megfelelő réteg?

-- koherens (kohezív) monoréteg keletkezése esetén milyen lehetőség van a kompressziós-expanziós izotermák felhasználására a részecskék kölcsönhatásának jellemzésére?

-- hogyan oldható meg inkohereus réteget eredményező polimerek (műanyagporok) terítése a részecskék károsodása nélkül?

Munkánk célja az, hogy a hidrofóbizált szilika részecskék kloroformból való terítésével víz--levegő határfelületen nyert monoréteget Langmuir film-mérlegben tanulmányozzuk, és megvizsgáljuk, hogy a kompressziós-expanziós izotermák hogyan használhatók fel a részecskék kölcsönhatásának, a monoréteg szerkezeti erejének jellemzésére. Ebben az esetben a részecskék felületének számottevő módosulásával nem kell számolnunk az organikus folyadékban, míg a vízben lévő felületrészek hidrolízissel szembeni, megfelelő stabilitását korábban igazoltuk /15/. A részecskék közötti kolloid kölcsönhatást felületük hidrofóbításának és a szubfázis elektrolittartalmának változtatásával befolyásoljuk.

## Kísérleti rész

### Kísérleti anyagok

Gömb alakú szilika részecskék (átmérőjük:  $3 \pm 1 \mu\text{m}$ , valamint  $10 \pm 1 \mu\text{m}$ , Cobert Chemisorb); N,N-dimetil-trimetilszilil-karbaminát (purum 98%, gáz-kromatográfiás tisztaságú, Fluka /16/); acetón (ACS minőségű, Fisher); tömény sósav (ACS minőségű, Fisher); n-hexán (UV minőségű, American Burdick & Jackson); kloroform (HPLC tisztaságú, Aldrich); NaCl (ACS minőségű, Fisher); desztillált víz (Millipore Milli-Q szűrőrendszeren tisztítva, melyet  $0,22 \mu\text{m}$ -es Millistack szűrővel szereltek fel a kifolyásnál).

### Eszközök

Számítógéppel vezérelt Lauda Model P Langmuir filmmérleg; NEC NC-8 CCD színes videokamerával és videoprinterrel (Mitsubishi CP 2000) felszerelt transzmissziós, valamint reflexiós fénymikroszkópok; dinamikus fényszóródás mérő berendezés (Brookhaven BI 2030, melynek 6 W-os Ar-ion lézer volt a fényforrása).

## Módszerek

A szilika részecskék hidrofóbizálása: két különböző hidrofóbizálású minta előállítását tűztük ki célul. A minták előkezelése, tisztítása teljesen megegyezett. Ennek során 1,0 g mintát 1 órát kevertünk 20 ml 1 mólós sósavoldatban, majd centrifugában történő ülepítés után a mosófolyadékot leöntöttük és a szilárd anyagot 20 ml desztillált vízzel felöntöttük, kevertük, ülepítettük és dekantáltuk. A desztillált vizes átöblítést még kétszer megisméltettük, utoljára acetonnal öblítettünk, majd a szilárd anyagot szobahőfokon szárítottuk. Az A jelű minta szililezésekor az előkezelt szilikát 25 ml n-hexán és 0,5 ml szililezőszer elegyében, szobahőfokon, 2 órát kevertük, majd centrifuga segítségével ülepítettük, dekantáltuk és háromszor -- a fentiekkel megegyező módon -- acetonnal átöblítettük, végül szobahőfokon száradni hagytuk. A B jelű minta szililezésénél a fenti eljárástól csak abban térünk el, hogy 75  $\mu$ l szililezőszert használtunk, és 30 percig szilileztünk.

A felületmódosított szilika részecskék nedvesedésének jellemzése: kisméretű részecskék nedvesíthetőségének meghatározása nagy nehézségekbe ütközik. Ezért ugyanolyan anyagú és az előző mintákkal megegyező módon felületkezelt, de nagyobb méretű (10  $\mu$ m átmérőjű) szilika részecskék nedvesedését határoztuk meg, és ezt használtuk a ténylegesen vizsgált rendszerek jellemzésére. Ennek során a gömb alakú részecskéket mikroszkóp tárgy- és fedőlemeze között kialakított, víz--levegő határfelületbe juttattuk, majd fényképeztük. A víz fázisba való merülés mértéke alapot ad a haladó vízperemszög közelítő meghatározására /17/.

A felületi nyomás-terület izotermák meghatározása: a monoréteg előállításához mindig 35 mg szilárd részecskét kevertünk 0,50 ml kloroformba, melyet Hamilton-fecskendőből cseppenként adagoltunk a filmmérlegben levő víz (elektrolit oldat) felületére. A veszteségek elkerülése érdekében a bemérőedénykét és a fecskendőt 0,50 ml kloroformmal átöblítettük, és ezt a folyadékot is a víz felületére terítettük. A terítés után 5 percet vártunk a monoréteg összenyomásával, melyet viszonylag nagy sebességgel (1  $\text{cm}^2/\text{s}$ ), szobahőfokon valósítottunk meg. Rendszerint, egymást követő 5 kompressziós és expanziós izotermát határoztunk meg, hogy megbecsülhessük az ismételt összenyomások hatását az esetleges hiszterézisre. A reprodukálhatóságról a mérések ötszöri ismétlésével kaptunk felvilágosítást. A monoréteg szerkezeti erejének jellemzése érdekében a kompressziós görbékől meghatároztuk a komprimált rétegben egyetlen részecske által elfoglalt területet (a szokásoknak megfelelően egyenest illesztettünk az izoterma nagy meredekségű szakaszára,

melynek a terület-tengellyel való metszéspontja szolgáltatta a fenti értéket). A szubfázisban oldott elektrolitnak a monoréteg szerkezeti erejére gyakorolt hatásának vizsgálata céljából a kísérleteket 1 mólos NaCl-oldat felületén is elvégeztük.

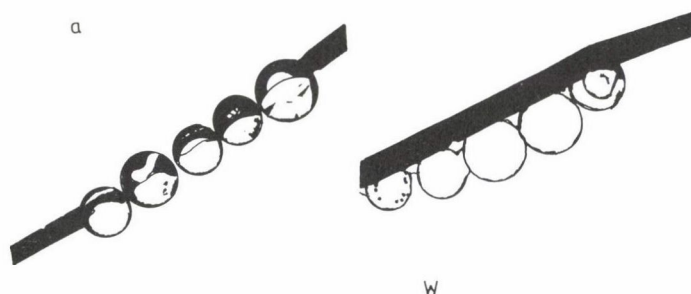
Fényszóródás mérés: a kisebb méretű szilika gömbök hidrodinamikai átmérőjét, a szállító adatainak ellenőrzése céljából dinamikus fényszóródás méréssel határoztuk meg. A várhatóan alacsonyabb hidrofóbitású minta esetén a terítéskor a vizes fázisba süllyedés miatt fellépő szilikaveszteséget a fényszórás intenzitásának összehasonlító meghatározásával becsültük meg. Ennek során a részecskék terítése után mintát vettünk a szubfázisból, melyet analizáltunk, és az eredményeket összevetettük az ismert töménységű diszperziókra kapott intenzitás értékkel.

Vizuális megfigyelések: a terítés folyamatát, a komprimált monoréteg kollapszusát, valamint a réteg expanziójakor spontán jelentkező diszpergálhatóságot szabad szemmel és mikroszkóposan tanulmányoztuk.

### Kísérleti eredmények

A szilika minták nedvesíthetőségének jellemzésére bemutatunk 1-1 felvételt (1. ábra). Több felvétel alapján az A minta részecskéin kb.  $90^\circ$ -os, míg a másik esetben kb.  $70^\circ$ -os haladó vízperemszög becsülhető.

A dinamikus fényszóródás mérés eredménye megerősítette a szilikát forgamazó cégnek a kisebb részecskék átmérőjére vonatkozó adatait ( $3 \pm 1 \mu\text{m}$ ). A fényszórás intenzitásának mérése alapján a B minta terítése következtében az anyagveszteséget kevesebbnek találtuk, mint 1%. A víztaszítóbb minta ese-

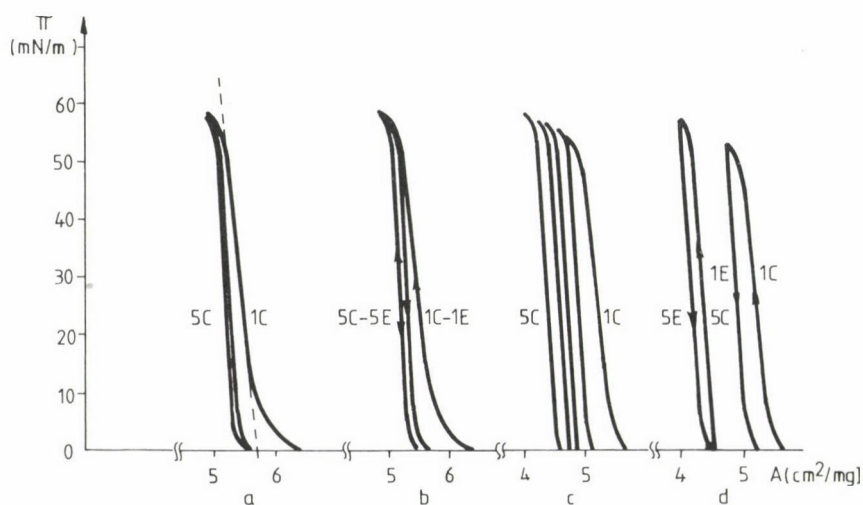


1. ábra. Különböző mértékben szililezett szilika részecskék (átmérő:  $10 \pm 1 \mu\text{m}$ ) elhelyezkedése víz–levegő határfelületen (a: levegő, w: víz)



tében ennek alapján jóval kisebb mértékű "süllyedési" veszteséggel kell számolnunk.

A részecskék terítésekor minden esetben — szemmel láthatólag — kétdimenziós aggregátumok keletkeztek, melyek összenyomásakor a monoréteg keletkezését mikroszkópos megfigyelések mindig alátámasztották. Az A jelű minta kezdeti kompressziójakor számos esetben "kétdimenziós üregek" maradtak a rétegben, melyek csak az ismételt kompressziós-expanziós ciklusok után tűntek el. A másik minta esetében a részecskék összenyomásával (mintegy 25 mN/m-es felületi nyomásig) szemmel láthatólag összefüggő, homogén réteghez jutottunk. Tovább növelve a nyomást (40 mN/m fölé) mindkét minta monorétege kollapszuson ment keresztül, ami — szabad szemmel is láthatóan — a rétegnek a felgyűrődésében mutatkozott meg. A hidrofób (A) minta esetében a gyűrődés — különösen kezdetben — a mozgó korlátnál volt jelentős mértékű, míg a másik minta esetében a rétegnek egyidejűleg több részlete is felgyűrődött. Tipikus kompressziós és expanziós izotermákat mutatunk be víz--levegő határfelületen levő rendszerekre a 2. ábrán. 1 M-os NaCl-oldatok felületén hasonló izotermákat határoztunk meg. Mint látható, az ismételt kompresszió hatergörbét eredményezett az A minta esetében, és megszűnt a hiszterézis.



2. ábra. a és c: kompressziós görbék az A és a B jelű mintákra (1C és 5C jelöli az 1. és az 5. kompresszió görbéit). Szaggatott vonal mutatja az egyetlen részecskére jutó terület meghatározásának módját. b és d: a hiszterézis jelenségének bemutatása az A és a B jelű mintákra (1E és 5E jelöli az 1. és az 5. expanziós görbéket)

### 1. táblázat

Egyetlen részecskére jutó terület az első és az ötödik kompressziós izotermából meghatározva

	Terület /cm <sup>2</sup> /mg/ (/μm <sup>2</sup> /részecske/)	
	1. Kompresszió	5. Kompresszió
A minta/Desztillált víz	5,71 (20,2)	5,28 (18,7)
1 M NaCl-oldat	5,81 (20,6)	5,31 (18,8)
B minta/Desztillált víz	5,30 (18,7)	4,42 (15,6)
1 M NaCl-oldat	5,55 (19,6)	4,90 (17,3)

Az eredmények szórása 1-4%-os volt. Megjegyezzük, hogy a legszorosabb, hexagonális illeszkedést feltételezve 3 μm átmérőjű, gömb alakú részecskére a számított terület 7,8 μm<sup>2</sup>/részecske lenne.

A másik mintánál határgörbét nem kaptunk, és még az utolsó kompressziós-expanziós ciklusban is jelentős hiszterézis mutatkozott. A komprimált rétegek expanziójakor részleges diszpergálódást figyeltünk meg a B minta esetében, aminek során több száz részecskéből álló aggregátumok szakadtak le és úsztak a visszafelé haladó korlát után. A kompressziós izotermákból meghatározott, egyetlen részecske által elfoglalt terület-értékeket az 1. táblázatban tüntettük fel. Látható, hogy szignifikánsan nagyobb értékeket kaptunk az A minta esetében, továbbá hogy számottevő elektrolit hatás csak a B minta esetében mutatkozik.

### Diskusszió

Mind a vizuális megfigyelések, mind a 2. ábra izotermái, valamint az 1. táblázat adatai azt mutatják, hogy a jelentősebb hidrofóbitású részecskékből keletkezett monoréteg nagyobb ellenállást képes kifejteni az összenyomással szemben ("kétdimenziós üregek" keletkezése; lazább réteg, azaz kevesebb részecske—részecske kötéspont képes ellenállni ugyanolyan összenyomó hatásnak, mint a másik minta esetében, ahol még az 5. összenyomás is viszkózan folyó réteget eredményez; az ismételt összenyomások elasztikus réteg kialakulásához vezetnek, amit a hiszterézis hiánya mutat). Az eredmények értelmezéséhez segítséget nyújthat a víz--levegő határfelületen úszó részecskék között ható kolloid kölcsönhatási energiák közelítő számítása a hidrofób kölcsönhatással /18/ kiegészített DLVO /19—20/ elmélet alapján (2. táblázat). A számítás részleteit l. a korábbi publikációkban /22—24/, itt csak annyit jegyzünk meg, hogy a víz--levegő határfelületen levő szilárd részecskék kö-



2. táblázat

Számított részecske—részecske kölcsönhatási energiák:  $V_A$  (diszperziós),  $V_H$  (hidrofób),  $V_R$  (elektromos kettősréteg) és a belőlük számítható  $V_T$  (eredő) energia értékek;  
H: részecske—részecske távolság

Kölcsönhatási energia (J)		H			
		1 nm	10 nm	100 nm	1 $\mu$ m
A minta	$V_A$	$-1,2 \times 10^{-18}$	$-1,2 \times 10^{-19}$	$-1,2 \times 10^{-20}$	$-1,6 \times 10^{-22}$
	$V_H$	$-7,5 \times 10^{-18}$	$-3,5 \times 10^{-18}$	$-1,9 \times 10^{-21}$	0
	$V_R$	$1,7 \times 10^{-17}$	$1,0 \times 10^{-17}$	$2,5 \times 10^{-18}$	$3,0 \times 10^{-22}$
	$V_T$	$8,3 \times 10^{-18}$	$6,5 \times 10^{-18}$	$2,5 \times 10^{-18}$	$1,4 \times 10^{-22}$
B minta	$V_A$	$-1,2 \times 10^{-18}$	$-1,2 \times 10^{-19}$	$-1,2 \times 10^{-20}$	$-1,6 \times 10^{-22}$
	$V_R$	$3,5 \times 10^{-17}$	$2,0 \times 10^{-17}$	$5,0 \times 10^{-18}$	$6,1 \times 10^{-22}$
	$V_T$	$3,4 \times 10^{-17}$	$2,0 \times 10^{-17}$	$5,0 \times 10^{-18}$	$4,5 \times 10^{-22}$

zötti kapilláris kölcsönhatást /25/ -- tekintettel a részecskék kis méretére -- számításainkban elhanyagoltuk, továbbá hogy az A minta esetén az elektromos kettősréteg taszítás és hidrofób vonzás számításakor a részecskék 50%-os vízbe való merülését vettük alapul.

Látható, hogy mindkét minta részecskéi között számottevő tisztító kölcsönhatás jutna érvényre, ha sikerülne az egyenletes, a kétdimenziós gáz modelljének megfelelő terítés. (Ebben az esetben inkoherens réteg keletkezne, amelyben a részecskék nem kapcsolódnak egymáshoz). Kísérleti eredményeink ennek ellentmondanak, mert nagyobbnak találtuk az egyetlen részecskére jutó területet (1. táblázat) az A minta rétegében, holott az eredő részecske—részecske (taszítási) energia kisebb a B mintára számított értékekhez viszonyítva, továbbá a taszítás leárnyékolása -- főleg a B minta esetén -- éppen a terület növekedéséhez vezet. Ennek oka -- elképzelésünk szerint -- az, hogy a terítés következtében kohezív (koherens) réteg keletkezik, melynek hipotetikus mechanizmusa a következőképpen írható le: a kloroformban diszpergált részecskék között nem hat jelentős kettősréteg taszítás, mert felületi töltés a felületi szilanol csoportok disszociációjának gátoltsága miatt nem alakul ki rajtuk. Ha a kloroform és víz fázisokat érintkezésbe hozzuk (a részecskék terítésekor), a részecskék gyorsan kiülednek a kétfolyadékos határfelületre, de a nedvesedési viszonyok miatt jelentős felülethányaduk (jóval nagyobb, mint 50%) továbbra is a kloroformban marad. A párolgó kloroform fázis a vízen "lencséké" diszpergálódhat, melyek folyamatosan zsugorodnak, és a kétfolyadékos fázishatáron levő részecskék halmazai is -- kellő ta-

szítás híján -- a nedvesedéssel kapcsolatos kapilláris erők /26/ következtében akadálytalanul tömörödnek. Így a részecskék az organikus fázisnak megfelelő közelségbe kerülnek, mely a kloroform teljes elpárolgása után a hidrofób (A) minta esetében konzerválódik az erős hidrofób vonzás miatt, és a részecskék közvetlen adhézíója valósul meg. A B minta esetében a víz fázisba merülés következtében kialakuló elektromos kettősréteg taszítást számottevő hidrofób vonzás nem képes ellentételezni, aminek révén a tömörödött halmazok részlegesen diszpergálódnak, és a részecskék várhatóan az eredő kölcsönhatási energia szekunder minimumába kerülnek. Ez a folyamat a valóságban jóval bonyolultabb, mivel a kloroform párolgása rendkívül gyors, a filmmé vékonyodó lencsési instabillá válnak (a felületi feszültség megváltozása miatt /27/), ami a részecskék nagy sebességű, statisztikusan végbemenő felületi mozgását eredményezi, és a nagy kinetikus energia révén még a hidrofób részecskék halmazai is kisebb aggregátumokká esnek szét. A taszítás teljes leárnnyékolása esetén nyert kísérleti eredmény, mely szerint a B minta egyedi részecskéire jutó felület nem éri el a hidrofób minta részecskéire meghatározott értéket, azt mutatja, hogy a tömörödött halmazok rediszpergálódásában az elektromos kettősréteg taszítás mellett számottevő szerepe van a kloroform teljes szétterülése és elpárolgása közben a részecskék közé behatoló, nedvesítő víz fázisnak is (hidratációs erők /18/). A jelenség igényesebb tárgyalására még visszatérünk. Mindenesetre a fentiek alapján úgy gondoljuk, hogy kellően alátámasztható az az álláspont, miszerint az egyetlen részecskére jutó felület kísérletileg meghatározott értékeinek különbségében a különböző rétegek kohezív szerkezeti erejének különbsége tükröződik, melynek kialakulásában a hidrofóbitásnak van döntő szerepe.

Előzetes közleményünkben megmaradunk a kohezív szerkezeti erők félkvantitatív, az egyedi részecskére jutó terület adattal való jellemzése mellett, és egy következő közleményünkben fogjuk tárgyalni a részecske--részecske kötések ereje számításának lehetőségét.

### Összefoglalás

3  $\mu$ m átmérőjű, különböző mértékben hidrofóbizált szilika részecskéket terítettünk víz (valamint vizes elektrolit oldat)–levegő határfelületen. A szilárd részecskékből felépülő monorétegek szerkezeti erejének jellemzése céljából Langmuir filmmérlegben meghatároztuk a különböző rendszerek felületi nyomás-terület izotermáit és a komprimált rétegben az egyetlen részecskére jutó felületeket. Úgy találtuk, hogy ezek a területértékek alkalmasak a kohezív monorétegek szerkezeti erejének jellemzésére, a rendszerparaméterek (hidrofóbitás, elektrolit koncentráció) hatásának ellenőrzésére. A nagyobb szerkezeti erő — a jelentősebb hidrofóbitású minta rétegében, valamint elektrolit alkalmazásakor — az egyetlen részecskére jutó nagyobb területértékekben mutatkozott meg.

## Summary

Spherical silica particles (diameter:  $3 \pm 1 \mu\text{m}$ ) silylated to a high and to a low degree of hydrophobicity were spread at water (or aqueous electrolyte solution)—air interface. In order to characterize the structural strength of forming particle monolayers, surface pressure-surface area isotherms as well as contact cross-sectional area of particles (it is analogous to "head group area" for molecules) were determined by using a Langmuir film balance. These values were found to be suitable for characterization of structural strength and of system parameters' influence (hydrophobicity, electrolyte content of subphase). More significant structural strength which was found for the higher hydrophobic sample and aqueous electrolyte solution, manifested in larger contact cross-sectional area.

## Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik a Peregrinatio II. ELTE Alapítványnak, az OTKA-nak (F4216) és az NSF-nek (USA) a munka támogatását. Hálásan köszönik Ms. Yi és Mr. Todorov segítségét is.

## Irodalom

1. V. B. Menon, A. D. Nikolov, D. T. Wasan, J. Colloid Interface Sci., 124 (1), 317 (1988).
2. D. F. Gerson, J. E. Zajic, M. D. Ouchi, "Chemistry for Energy" (Ed.: M. Tomlinson), ACS Symp. Series, 90, 66 (1979), Amer. Chem. Soc., Washington D.C.
3. J. D. Henry, M. E. Prudich, K. R. Vaidyanathan, Sep. Purif. Methods, 8, 81 (1979).
4. A. T. Skjeltorp, Phys. Rev. Lett., 58, 1444 (1987).
5. J.-F. Roussel, C. Camoin, R. Blanc, J. Phys. France, 50, 3259 (1989).
6. J.-F. Roussel, C. Camoin, R. Blanc, J. Phys. France, 50, 3269 (1989).
7. Y. Tang, A. J. Armstrong, R. C. Mockler, W. J. O'Sullivan, Phys. Rev. Lett., 62 (20) 2401 (1989).
8. A. J. Armstrong, R. C. Mockler, W. J. O'Sullivan, J. Phys.: Condens. Matter, 1, 1707 (1989).
9. A. J. Hurd, J. Phys. A: Math. Gen., 18, L1055 (1985).
10. S. Levine, B. D. Bowen, S. J. Partidge, Colloids Surfaces, 38, 325 (1988).
11. S. Levine, B. D. Bowen, S. J. Partidge, Colloids Surfaces, 38, 345 (1988).
12. J. C. Earnshaw, J. Phys. D: Appl. Phys., 19, 1863 (1986).
13. A. Doroszkowski, N. Tcheurekdjian, J. Colloid Interface Sci., 28, 481 (1971).
14. M. J. Garvey, D. Mitchell, A. L. Smith, Colloid Polym. Sci., 257, 70 (1979).
15. Hörvölgyi Z., Kiss É., Pintér J., Magy. Kém. Foly., 92, 486 (1986).
16. D. Knausz, A. Meszticzky, L. Szakács, B. Csákvári, K. Újszászy, J. Organomet. Chem., 256, 11 (1983).
17. Hörvölgyi Z., Csálavári R., XXIII. Kolorisztikai Szimp., Balatonszéplak, 1991, Abstr. 9.
18. B. V. Derjaguin, N. V. Churaev, Colloids Surfaces, 41, 223 (1989).
19. H. C. Hamaker, Physica, 4, 1058 (1937).
20. R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Fuerstenau, Trans. Faraday Soc., 62, 1638 (1966).
21. G. R. Wiese, T. W. Healy, Trans. Faraday Soc., 66, 490 (1970).
22. Z. Hörvölgyi, G. Medveczky, M. Zrínyi, Colloids Surfaces, 60, 79 (1991).
23. Z. Hörvölgyi, G. Medveczky, M. Zrínyi, Colloid Polym. Sci. 271, 396 (1993).
24. Z. Hörvölgyi, S. Németh, J. H. Fendler, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp., 71, 327 (1993).
25. D. Y. C. Chan, J. D. Henry Jr., L. R. White, J. Colloid Interface Sci., 79 410 (1981).
26. N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, Langmuir (1993) (nyomdában).
27. Wolfram E.: A kémia újabb eredményei. Kontakt nedvesedés, 5 (1971), (szerk.: Csákvári B.), Akadémiai Kiadó, Budapest;  
Wolfram E.: Kolloidika I., Tankönyvkiadó, Budapest (1977).



AGGREGÁTUMOK NÖVEKEDÉSE VÍZ(VIZES ELEKTROLITOLDAT)—LEVEGŐ  
HATÁRFELÜLETEKEN

HÓRVÖLGYI ZOLTÁN\*, MÁTÉ MARIANNA\*, ZRÍNYI MIKLÓS

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai-Kémia Tanszék,  
1111 Budapest, Eötvös József u. 20–22.)

Bevezetés

A kolloid aggregátumok szerkezet kialakulásának vizsgálata mindig a kutatások előterében állt (pl. /1–3/). Számos nehézséggel kellett azonban szembenézni a szerkezet számszerű jellemzési lehetőségének és a megfelelő műszerek hiánya miatt. A tudományterület fejlődését számottevően elősegítette elvi szempontból az a felismerés, hogy a kolloid aggregátumok szerkezete fraktálgeometriai szempontból is jellemezhető /4/, azaz jó közelítéssel teljesül az alábbi összefüggés az aggregátumot felépítő primer részecskék száma (N) és az aggregátumot jellemző méret (R) között:

$$N \sim R^D, \quad (1)$$

ahol D az aggregátum geometriáját (szerkezetét) jellemző fraktáldimenzió, mely általában nem egész szám, és mindig kisebb, mint az euklideszi dimenzió (d). A kolloid objektumok önhasonlóságát /4/ kifejező fenti összefüggés szemléletesebbé tehető, ha a primer részecskék felületi, ill. térbeli sűrűségét ( $\rho$  [részecskék száma/aggregátum jellemző területe, ill. térfogata]) hozzuk kapcsolatba a mérettel:

$$\rho \sim R^{D-d}, \quad (2)$$

azaz "fraktálnövekedés" esetén a növekedő objektum sűrűsége csökken a mérettel (nem sík-, ill. nem térkitöltő növekedés /5/), mely vizuálisan az objektumok szálas, nyitott (nem kompakt) szerkezetében mutatkozik meg.

---

\*A kísérleti munka idején a szerzők az ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai Tanszékén dolgoztak.



A kolloid szerkezetek vizsgálatának reneszánszát technikai szempontból a különböző szórási technikák (kisszögű neutron, fény stb.) térnyerése, valamint a számítástechnika rohamos fejlődése is előidézte /6/.

A növekedési folyamatok mechanizmusának jellemzésére számos modellt fejlesztettek ki a leginkább gátolt részfolyamatot, a részecskék pályáját, valamint az aggregálódó egységek (részecskék vagy aggregátumok) minőségét figyelembe véve /4/ (pl. diffúzió limitált és reakció limitált mechanizmusokét, melyek a kolloidikában megfelelnek az ún. gyors, ill. lassú koaguláció típusainak). A folyamatok számítógépes szimulációi azt mutatták, hogy a keletkező objektumok geometriája (azaz fraktáldimenziója) független a rendszerparaméterektől (végső soron az aggregálódó részecskék kölcsönhatásának mértékétől) az adott modell keretein belül, melyet kísérletileg is sikerült igazolni a reakció limitált mechanizmusú kolloid aggregációkra /7/. A növekedési folyamatok vizsgálatában különböző tudományterületeken folyó intenzív kutatások eredményeképpen kiderült, hogy teljesen különböző jelenségek (kolloid aggregáció /8–9/; csapadékok leválása elektrokémiai úton /10/; pórusrendszerben lejátszódó, viszkózus beujjasodás /11/; mikroorganizmusok szaporodása táptalajokon /12/ stb.) fraktálgeometriai szempontból teljesen hasonló objektumok keletkezéséhez vezethetnek.

Korábbi munkáinkban kémiai hidrofóbizált, gömb alakú üvegrészecskéknek víz--levegő, valamint víz--oktán határfelületeken végbemenő aggregációját tanulmányoztuk /13–14/ abból a célból, hogy ismereteket szerezzünk a növekedési folyamatok általános természetéről, és hogy kapcsolatot keressünk a szilárd részecskék között ható kapilláris és kolloid kölcsönhatásoknak aggregátumaik szerkezetére gyakorolt hatásáról.

A növekedés univerzalitását mutató, fenti megfigyelésekkel ellentétben modellrendszeinkben egyértelmű függést tapasztaltunk a határfelületi aggregátumok fraktálgeometriája és a rendszert jellemző azon paraméterek (a primer részecskék hidrofóbítása, az érintkező fluid fázisok kémiai minősége) között, amelyek a részecske--részecske (kapilláris és kolloid) kölcsönhatásokat meghatározzák. Azok a megfigyeléseink pedig, amelyek az aggregátumok sűrűségére vonatkoztak, teljesen összhangban voltak a kolloidkémia (3 dimenzióban érvényes) klasszikus tételével, mely szerint a kiülepedett aggregátumok által alkotott üledékek térfogata (az aggregátum szerkezet tömörségével kapcsolatos paraméter) fordított irányban változik a primer részecskék között ható adhéziós erők nagyságával, mely úgy értelmezhető, hogy kis részecske--részecske adhézió esetén az aggregátum, ill. üledék könnyen tömörödhet a részecskék összekapcsolódás utáni -- elsődlegesen a gravitá-



ciónak tulajdonítható — elmozdulása, egymáson való legördülése következtében. A kétdimenziós modellrendszeren nyert eredményeink analízise során teljesen hasonló következtetésre jutottunk az elsődleges növekedést követő, átrendeződéses folyamatoknak a szerkezetképződésben betöltött szerepére vonatkozólag azzal a különbséggel, hogy az átrendeződésnek a hajtóerejét, az igen nagy (többszörös részecskeátmérőnyi) hatótávolságú kapilláris erőknek /15/ tulajdonítottuk. Így tudtuk értelmezni azt a kísérleti tényt pl. — összhangban az átrendeződés és fraktáldimenzió kapcsolatára vonatkozó számítógépes szimulációk eredményeivel /16/ —, hogy a részecskék hidrofóbitásának növelése, mely növekvő részecske—részecske vonzásban jut kifejezésre /17/, csökkenő fraktáldimenziót, azaz nyitottabb aggregátum szerkezetet eredményezett /13/. Ebből azt a következtetést vontuk le, hogy a fraktálnövekedés várható univerzalitása az "egyensúlyi aggregátum szerkezetek" elérését célzó átrendeződések miatt nem teljesült vizsgált modelljeinkben.

Jelenlegi munkánk célkitűzése az, hogy a fent vázolt elképzelést a fraktálnövekedés univerzalitása és az átrendeződési folyamatok kapcsolatára vonatkozólag ezen a diffúzió limitált körülményekkel analóg modellrendszeren bebizonyítsuk, oly módon, hogy szilárd részecskék különböző hidrofóbitású mintáinak aggregációja során az átrendeződési folyamatok lejátszódását meggátoljuk a részecske—részecske vonzás megnövelése révén, melyet az elektromos kettősréteg taszítás leárnýekolásával érünk el. E célból a szilárd részecskék különböző hidrofóbitású mintáinak víz(vizes elektrolitoldat)—levegő határfelületeken végbemenő aggregációját a vízben oldott elektrolit (NaCl) koncentrációjának függvényében tanulmányozzuk.

### Kísérleti rész

Kísérleti anyagok: korábbi munkánk során /13, 18/ kémiaileg hidrofóbizált Pyrex üvegyöngyök (átmérőjük: 62–74  $\mu\text{m}$ ); NaCl (A.R., Reanal), melyet a felületaktív szennyezések eltávolítása érdekében két órát 650  $^{\circ}\text{C}$ -on hevítettünk; desztillált víz.

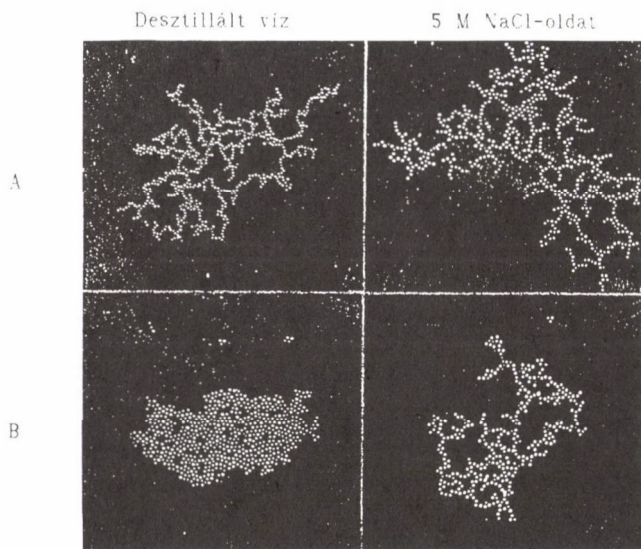
A részecskék felületének jellemzése: cseppfelépítési és cseppelvételi technikával /19/, Rame-Hart NRL-100 goniométerrel mértük a vízperemszögek (maximális) haladó ( $\theta_A$ ) és (minimális) hátráló ( $\theta_R$ ) értékeit olyan mikroszkóp tárgylemezeken, amelyeket a részecskékkel együtt felületkezeltünk. A részecskék hidrofóbitását a Wolfram—Faust-féle közelítéssel /20/ számított, átlagos vízperemszög értékével ( $\theta_Y$ ) jellemeztük ( $\theta_Y = \arccos [\cos\theta_A + \cos\theta_R] / 2$ ).

Az aggregációs kísérletek kivitelezése: a részecskéket szobahőfokon, egyenletesen szórtuk fel Petri-csészében (belső átmérő: 12 cm) levő víz ( $5 \cdot 10^{-4}$ –5 M NaCl-oldat) felületére, melyet a szennyeződés elkerülése végett üveglappal fedtünk le. A határfelületben kialakuló hőmérsékleti inhomogenitások folyadékáramlásokat váltanak ki, miáltal a részecskék lassan és véletlenszerűen mozognak, majd kellően megközelítve egymást, a kapilláris és kolloid vonzóerők következtében aggregálódnak, aminek eredményeképpen általában két órán belül egy vagy két nagy aggregátum keletkezik, melyek 2000–3000 db primer részecskét tartalmaznak. Az aggregáció során keletkező aggregátumokat nagy kihuzatú fényképezőgéppel, sötét látóterű megvilágítást alkalmazva fényképeztük. A kísérleteket rendszerint két különböző hidrofóbítású gyöngyhalmazzal hajtottuk végre. A legnagyobb elektrolit koncentrációknál azonban közbelső hidrofóbítású mintát is felhasználtunk.

Az aggregátumok szerkezetének jellemzése: meghatároztuk a lefényképezett aggregátumok részecskeszámát ( $N$ ), valamint méretét ( $R$ ) és területét ( $R^2$ ) a geometriai közép módszerével [21]. Az értékeléshez 40–80 db, független aggregációs kísérletekben nyert aggregátumképet használtunk fel. A fenti paraméterek ismeretében minden egyes aggregátumra kiszámítottuk a részecskék felületi sűrűségét ( $\rho$ ), melynek logaritmizált értékeit  $\ln R$  függvényében ábrázoltuk (továbbiakban: sűrűségfüggvény), a pontokra egyenest illesztettünk, és ennek meredekségéből számítottuk a fraktáldimenziót (1. a [2] összefüggést is). Ily módon az aggregátumok lazaságát-tömörségét, valamint geometriáját is jellemző paraméterekhez jutottunk.

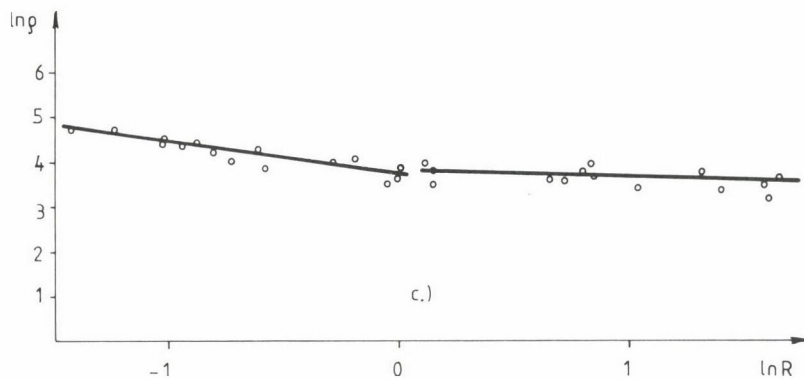
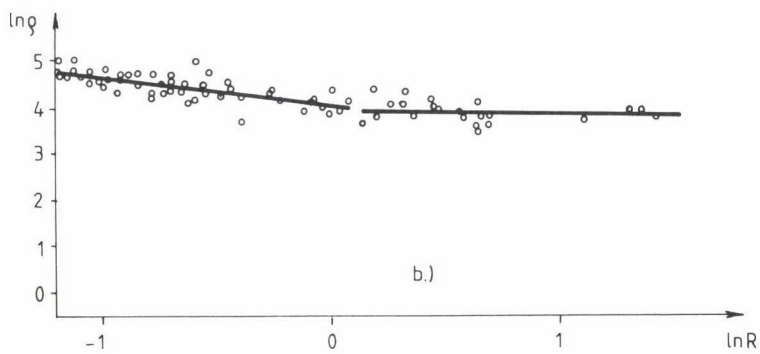
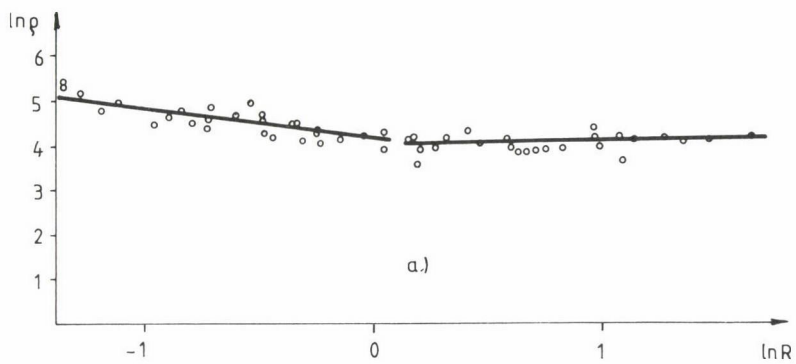
### Kísérleti eredmények és diszkussziójuk

Az elektrolit hatását az aggregátumok szerkezetére az 1. ábra szemlélteti. Látható, hogy jelentős effektus csak a gyenge hidrofóbítású rendszer ( $\theta_Y = 41^\circ$ ) esetében mutatkozik. A 2. ábrán jellegzetes sűrűségfüggvényeket mutatunk be. Hasonlóan korábbi eredményeinkhez [13, 14, 18], a kísérletileg meghatározott függvény menetében két különböző meredekségű szakasz figyelhető meg. A függvény első szakasza, melyre viszonylag jó korrelációval illeszthető egyenes, a kisebb méretű aggregátumok fraktál sajátosságát mutatja (viszonylag gyors, nemegyensúlyi növekedés [18]) (1. táblázat), míg a nagyobb aggregátumok  $\ln \rho - \ln R$  pontjaira illesztett egyenes meredeksége csekély ( $-0,1$ – $-0,2$ ), és a korrelációs együttható értéke is csak néhány tized, tehát a növekedés nem eredményez fraktál aggregátumokat ebben a tartományban (lassú, közel egyensúlyi növekedés [18]). Megjegyzendő, hogy a leggyengébb



1. ábra. Különböző hidrofóbitású rendszerek közepes méretű aggregátumai víz-, ill. 5 M-os NaCl-oldat—levegő határfelületen (A:  $\theta_Y = 99^\circ$ , B:  $\theta_Y = 41^\circ$ )

hidrofóbitású rendszerre meghatározott sűrűségfüggvények menetének második szakaszában az aggregátumok sűrűsége valamelyest növekszik a méret növekedésével, ami egyértelműen másodlagos, átrendeződési folyamatok jelenlétét mutatja. A fraktálnövekedés szakaszában meghatározott fraktáldimenziók — mint az 1. táblázatban látható — szignifikánsan függenek mind a hidrofóbitástól, mind az elektrolitkoncentrációtól. Az elektromos kettősréteg teljes leárnyékolásának tartományában azonban (Pyrex üvegeken a NaCl 0,1 M-os koncentrációja felett /22/) a fraktáldimenzió a fenti paraméterektől függetlenné vált, ami az elsődleges (fraktál)növekedés univerzalitását bizonyítja a diffúzió limitált aggregációnak (minden részecske--részecske ütközés kötés kialakulását eredményezi) megfelelő körülmények között, és egyben alátámasztja azt a feltevésünket is, hogy számottevő átrendeződés esetén, melyben a rendszer egyensúlyra való törekvése nyilvánul meg, a struktúra rendszerparaméter függő. Megjegyzendő, hogy a szubfázis elektrolittartalma minden részecske--részecske kölcsönhatást befolyásol, mert — különösen töményebb oldatok esetén — megváltozik a részecskék vízbe való merülésének mértéke /18/ (kevésbé



2. ábra. Különböző hidrofóbitású rendszerek kísérletileg meghatározott sűrűségfüggvényei  
(a:  $\theta_Y = 41^\circ$ ; b:  $\theta_Y = 61^\circ$ ; c:  $\theta_Y = 99^\circ$ ;  $C_{NaCl} = 5 \text{ M}$ )



### 1. táblázat

A fraktáldimenzió függése a felületek hidrofóbitásától és a szubfázis NaCl koncentrációjától.

(A korrelációs együtthatók értékeit zárójelben tüntettük fel)

$C_{\text{NaCl}}/M$	$\theta_Y = 32^{\circ}$ *	$\theta_Y = 41^{\circ}$	$\theta_Y = 61^{\circ}$	$\theta_Y = 99^{\circ}$
0 (víz)	nem-fraktál*	$D=1,58(-0,80)$	$D=1,37(-0,80)^*$	$D=1,12(-0,94)^*$
$5 \times 10^{-4}$		$1,49(-0,68)$		$1,21(-0,85)$
$5 \times 10^{-3}$		$1,51(-0,81)$		$1,33(-0,85)$
0,1		$1,47(-0,64)$		$1,36(-0,94)$
1,0		$1,28(-0,83)$	$1,30(-0,76)$	$1,34(-0,91)$
5,0		$1,31(-0,87)$	$1,29(-0,83)$	$1,24(-0,95)$

\*Korábbi eredmények /13/. A D-értékek szórása általában  $\pm 0,1$  volt.

jól nedvesednek), a víz--levegő felületi feszültség és a szubfázis sűrűsége is. Számításainkból azonban arra következtetünk /18/, hogy a só koncentrációjának növelése gyenge hidrofóbitás esetén a részecske--részecske kötések erejének növekedéséhez vezet, mely elsődlegesen az elektromos kettősréteg taszítás leárnyékolásának köszönhető. Hidrofób rendszerek esetében számolni kell az elektrolitnak a hidrofób vonzást csökkentő hatásával /17/, ami feltehetően a hidrofób ( $\theta_Y = 99^{\circ}$ ) részecskékre nyert  $D-C_{\text{NaCl}}$  függés maximum görbe szerinti alakulásában mutatkozik meg (1. táblázat).

### Összefoglalás

Pyrex üveggyöngyök különböző mértékben hidrofóbizált mintáinak aggregációját tanulmányoztuk víz(vizes NaCl-oldatok)—levegő határfelületeken. Kapcsolatot kerestünk a keletkező aggregátumok fraktál szerkezete és a primer részecskék hidrofóbitása, valamint a szubfázis elektrolit koncentrációja között.

A kísérleti eredmények analízise során úgy találtuk, hogy a NaCl bizonyos koncentrációja fölött — várakozásunkkal összhangban — az aggregátumok szerkezetét jellemző fraktáldimenzió nem függött a részecskék hidrofóbitásától, ami a diffúzió limitált aggregációval analóg folyamat univerzalitását mutatta.

### Summary

Aggregation of hydrophobed Pyrex glass beads was investigated at water(aqueous solution of sodium chloride)—air interfaces. The effect of solid particles' hydrophobicity and of electrolyte concentration of subphase on the fractal structure of forming aggregates was studied.

Above a certain electrolyte concentration fractal dimension which characterized the structure of aggregates, was found to be independent of particles' hydrophobicity demonstrating the universal aspect of aggregation which was under diffusion limited conditions.

### Köszönetnyilvánítás

Munkánk az Országos Tudományos Kutatási Alap támogatásával készült (OTKA 2164 és F4216).

### Irodalom

1. M. J. Vold, J. Colloid Sci., 18 (1963) 684.
2. D. N. Sutherland, J. Colloid Interface Sci., 22 (1966) 300.
3. A. I. Medalia, F. A. Heckman, J. Colloid Interface Sci., 36 (1971) 173.
4. P. Meakin, Adv. Colloid Interface Sci., 28 (1988) 249.
5. Vicsek T., A szilárdtestkutatás újabb eredményei 22. Fraktálnövekedés. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1990.
6. R. Jullien, R. Botet, Aggregation and Fractal Aggregates. World Scientific, Singapore, 1987.
7. M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Witz, R. C. Ball, R. Klein, P. Meakin, Phys. Rev. A, 41 (4) (1990) 2005.
8. M. Zrínyi, M. Kabai-Faix, F. Horkay, Progr. Coll. & Polym. Sci., 77 (1988) 165.
9. M. Zrínyi, M. Kabai-Faix, Sz. Juhos, F. Horkay, Langmuir, 9 (1993) 71.
10. M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, Y. Sawada, Phys. Rev. Letters, 53 (1984) 286.
11. Vicsek T., Fizikai Szemle, 38 (1988) 249.
12. H. Fujikawa, M. Matsushita, J. Phys. Soc. Jpn., 58 (11) (1989) 3875.
13. Z. Hórvölgyi, G. Medveczky, M. Zrínyi, Colloids Surfaces, 60 (1991) 79.
14. Z. Hórvölgyi, G. Medveczky, M. Zrínyi, Colloid and Polymer Sci., 271 (1993) 396.
15. D. Y. C. Chan, J. D. Hendry Jr., L. R. White, J. Colloid Interface Sci., 79 (1981) 410.
16. P. Meakin, R. Jullien, J. Phys. (Paris), 46 (1985) 1543.
17. B. V. Derjaguin, N. V. Churaev, Colloids Surfaces, 41 (1989) 223.
18. Z. Hórvölgyi, M. Máté, M. Zrínyi, Colloids Surfaces (közlésre beküldve).
19. R. E. Johnson Jr., R. H. Dettre, in: Matijevic (Ed.), Surface and Colloid Science, Vol. 2. Wiley-Interscience, New York, 1969, 118.
20. E. Wolfram, R. Faust, in: J. F. Padday (Ed.), Wetting, Spreading and Adhesion. Academic Press, London, 1978, 213.
21. R. J. Samson, G. W. Mulholland, J. W. Gentry, Langmuir, 3 (1987) 272.
22. S. Ghosh, H. B. Bull, J. Colloid Sci., 18 (1963) 157.



CSAPADÉKMORFOLÓGIÁK POLI(VINIL-ALKOHOL) GÉLBEN

KÁRPÁ TINÉ SMIDRÓ CZKI ÉVA, BÜKI ANDRÁS, ZRÍNYI MIKLÓS

(BME Fizikai Kémia Tanszék, 1111 Budapest, Egrý J. u. 20--22.)

Bevezetés

Az utóbbi években fokozódott az érdeklődés azon kémiai rendszerek iránt, melyekben időbeli és térbeli struktúrák alakulhatnak ki /1/. Ezek egyik régen ismert képviselője a térbeli periodicitást mutató Liesegang-jelenség /2, 3, 4, 5/.

A Liesegang-jelenség gélben lejátszódó csapadékképződési reakció, mely úgy jön létre, hogy az egyik reaktánst a gél tartalmazza, a másik oldata pedig kívülről diffundál be a közegbe. A gél legfontosabb szerepe a reaktánsok konvekciójának és a csapadék szedimentációjának megakadályozása. Gyakran -- a várákozással ellentétben -- nem egy folytonos csapadékszóna, hanem (henger alakú gél esetén) a diffúzió irányára merőleges, egyre ritkuló korongok keletkeznek.

A kialakuló struktúrát általában jellemezni lehet a következő két törvénnyel:

1. A csapadéktárcsák gélfelszíntől mért távolsága mértani sorozatot alkot:  $x_n = p x_0^n$ . Ennek a sorozatnak a kvóciense a kialakult struktúra ún. távolsági koefficiense ( $p$ ) /távolságtörvény/.

2. A tárcsa fent említett távolságának és a kialakulásáig eltelt idő gyökének a hányadosa állandó:  $x_n/t^{1/2} = K$  /időtörvény/.

Bár számos elméletet dolgoztak ki a jelenség mechanizmusának leírására, ezek kevés magyarázattal szolgálnak azokra a szerkezeti anomáliákra, amelyek egyes rendszerek esetében megfigyelhetők. Munkánkban kísérletileg tanulmányoztuk a különböző paramétereknek a végső struktúrára gyakorolt hatását és a fellépő szerkezeti anomáliákat.

## Kísérleti rész

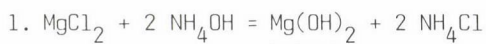
### Gélkészítés

Kísérleteinkhez kémiai kötésekkel térhálósított poli(vinil-alkohol) géleket használtunk /6/. A por alakú poli(vinil-alkohol)-ból, melynek átlagos molekulatömege 72 000 (PVA, Merck 821038 gyártmányú), desztillált vízben való oldással kb. 8 v%-os oldatot állítottunk elő. Megfelelő mennyiségű részlethez kis adagokban, keverés közben, 5 v%-os glutár-dialdehid oldatot (Merck), majd számított térfogatú elektrolitot (a csapadékképződési reakció egyik komponensét) adtunk. Ezután salétromsavval állandó keverés közben 1-2-es értékre csökkentettük az oldat pH-ját. Ennek hatására az -OH funkciós oldalcsoportokat tartalmazó PVA-láncmolekulák a térhálósító, bifunkciós, kis-molekulájú, glutár-dialdehiddel (GDA) savkatalizált acetáلكépzéssel kémiai térhálót (gél) hoznak létre. A létrejött gél tökéletesen áttetsző. A gél két fontos adatát, melyeket a készítésnél használt PVA és GDA mennyisége határoz meg, a kísérleteknél megadjuk. A legtöbb esetben PVA-ra nézve 3-4 v%-os géleket készítettünk. 3% PVA-t tartalmazó gél esetén a térhálónak 97%-a elektrolitoldat. A másik fontos jellemző a gél térhálóssági foka. Ezt a készítésnél alkalmazott vinil-alkohol (VA)/GDA mólarány szabja meg. A kettő megfelelő, számított arányú elegyítésével beállítható, hogy átlagosan egy-egy makromolekuláris PVA-láncra hány keresztkötés jusson, tehát milyen legyen a térhálóssági fok. Az esetek többségében 300:1-es térhálóssági fokú géleket állítottunk elő. A következőkben a géleket e két adattal jellemezzük: pl. 3/300 annyit jelent, hogy a gél PVA-tartalma 3 v%, térhálóssági foka (VA/GDA mólaránya) pedig 300:1.

A sav hozzáadása után, a pH-tól függően, néhány óra alatt tökéletesen lejátszódik a gélesedés. Gélesedés után a vizsgálni kívánt csapadékképződési reakció másik reaktánsának tömény oldatát ráöntöttük a kémcsőben lévő gél-oszlopra, illetve gélfilm esetén a gél állítottuk bele a másik reaktáns oldatába, így az alulról felfelé diffundált a gélbe.

### Vizsgált kémiai reakciók

A következő csapadékképződési reakciókat tanulmányoztuk:





A reakcióegyenleteket úgy írtuk fel, hogy mindig a baloldalon elsőként szereplő reaktánst oldottuk a gélben. Ennek koncentrációját 0,002-0,2 M között változtattuk, míg a gélbe diffundáló reaktáns oldata mindig igen tömény volt (1-4 M-os, illetve az  $\text{NH}_3$ -oldat esetén igen gyakran 14,7 M). Mint látható, a 2. számú reakció esetében a keletkező, vízben igen rosszul oldódó reakciótermék (csapadék) a gélbe diffundáló komponens feleslegében komplexionok képződésével feldoldódik.

### Kísérleti eredmények és értékelésük

Ha komplexképzésre nem hajlamos csapadékot vizsgálunk, mint pl.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  és  $\text{PbCl}_2$ , akkor várható, hogy a gélben folytonosan válik ki a csapadék, a kívülről jövő reaktáns diffúziója nyomán. A legegyszerűbb esetben valóban ezt tapasztaltuk, ám nagyon gyakran a leváló csapadék térbeli (és esetleg időbeli) mintázatot alkotott.

#### $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -csapadék keletkezése PVA gélben

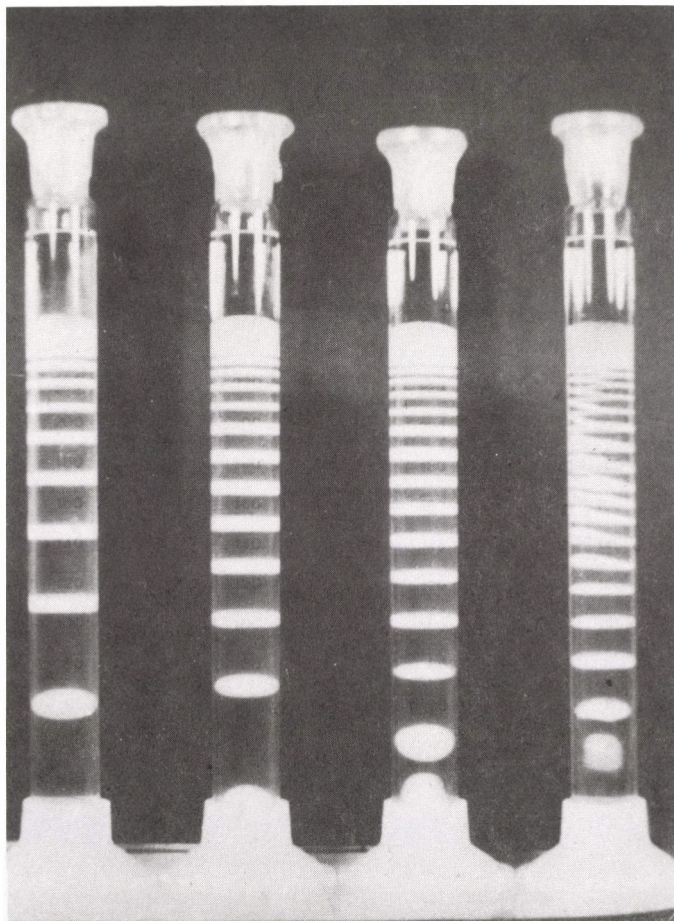
A magnézium-ionokat tartalmazó PVA-géloszlopba diffundáló tömény  $\text{NH}_3$ -oldat nyomán fehér színű  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -csapadék keletkezett. Nagyon gyakran a csapadék nem összefüggően, hanem szakaszosan, gyűrűk (tárcsák) formájában vált ki (1. ábra). Ez a gélben történő, periodikus csapadékképződés felfedezője után Liesegang-jelenség néven vált ismertté az irodalomban /2, 3, 4/.

Ahogy azt az 1. ábra mutatja, a poli(vinil-alkohol) gél igen alkalmas a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  csapadék gélben történő kialakulásának tanulmányozására.

A távolságtörvényt és az időtörvényt vizsgált rendszereinkre igaznak találtuk (2. és 3. ábra). Ezekről kismértékű eltérést csak a géloszlop elején és végén tapasztaltunk a diffúziós áramot zavaró tényezők miatt. Ebből következik, hogy a csapadék keletkezésének kinetikáját elsősorban a diffúzió szabja meg. A kísérleti adatokból meghatározható a távolsági koefficiens ( $p$ ) és az  $x_0$  konstans.

A továbbiakban röviden összefoglaljuk a tapasztalatokat:

— Az egymást követő gyűrűk közötti távolság 0,1 mm és 400-500 mm között változott. A távolsági koefficiens ( $p$ ) pedig 1,2-1,9 között. Ez utóbbi igen nagy érték, más, irodalomból ismert rendszerekhez viszonyítva /7/.



1. ábra.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -csapadék PVA-gélben.

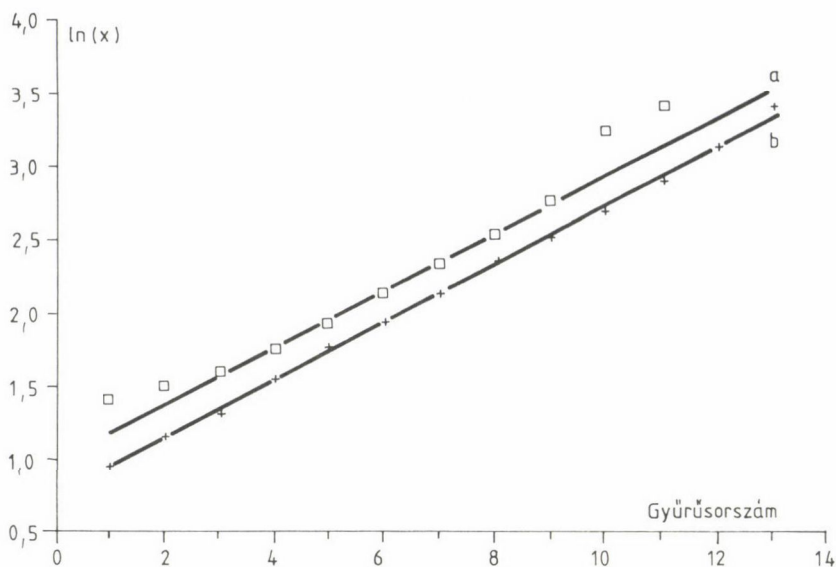
Gél: 3/300,  $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 14,7 \text{ M}$ ,  $c(\text{MgCl}_2) = 0,20, 0,08, 0,05, 0,01 \text{ M}$  balról jobbra

— A külső és a belső elektrolit koncentrációjának változtatása jelentős hatással van a struktúrát jellemző távolsági koefficiensre. A külső elektrolit koncentrációjának csökkentése, illetve a belső elektrolit koncentrációjának növelése  $p$  növekedését eredményezi.

— Megállapítottuk, hogy a gél térhálósági fokától és polimerkoncentrációjától nem függ lényegesen a Liesegang-szerkezet távolsági koefficiense.

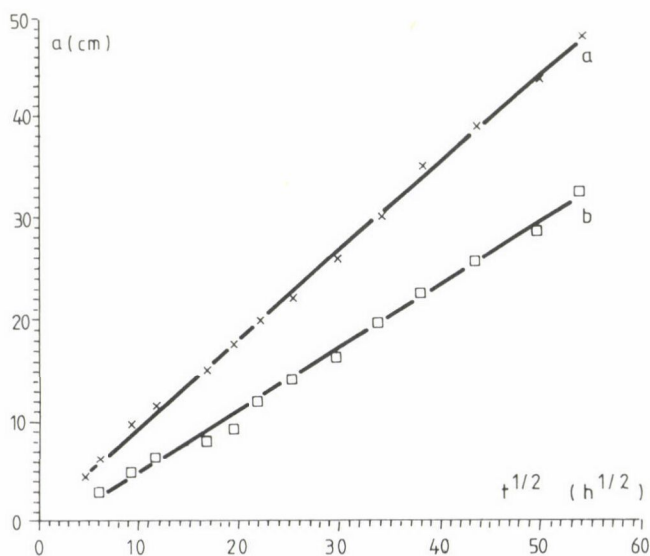
— Nagy diffúziótávolságoknál ( $> 10 \text{ cm}$ ) a tárcsák fokozatosan ellipszoid, gömb, majd tojás alakúvá váltak.

— A gél térhálósági fokától a csapadéktárcsák vastagsága függ: növelve a térhálósági fokot (1/300-ról fokozatosan 1/50-re), a gélfelszínnél lévő



2. ábra. A gyűrűk gélfelszíntől mért távolságának ( $x$ ) logaritmusa a gyűrű sorszámának függvényében.

$c(\text{MgCl}_2) = 0,08 \text{ M}$ ,  $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 14,7 \text{ M}$ . Gél: (a) 2,5/300, (b) 3,5/300



3. ábra. A hidroxidionok (a) és a csapadékzóna (b) diffúziós frontja az idő négyzetgyökének függvényében.

Gél: 4/300,  $c(\text{MgCl}_2) = 0,10 \text{ M}$ ,  $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 14,7 \text{ M}$



folytonos csapadékszóna és az azt követő tárcsák vastagsága egyre csökkent. Az 1/50-es rendszernél nem tömör tárcsák alakultak ki, hanem középen lyukak, azaz igazi gyűrűk.

#### Cr(OH)<sub>3</sub>-csapadék keletkezése PVA gélben

Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-tartalmú (0,01 M-0,10 M) PVA-géloszlopba diffundáltattunk tömény (1,0 M-4,0 M) NaOH-oldatot. A két elektrolit találkozásánál világoszöld színű Cr(OH)<sub>3</sub>-csapadék vált ki a gélben. Már 1-2 óra elteltével feltűnt, hogy itt -- a sztatikus Liesegang-szerkezet helyett -- egy másfajta jelenség kialakulásának leszünk tanúi /8, 9/. A gélfelszínnél megjelent 0,5-5,0 mm vastagságú csapadékszóna -- állandó vastagsággal -- lefelé kezdett haladni a géloszlopban, a koncentrációarányoktól függő sebességgel.

Az alapvető különbség a Mg(OH)<sub>2</sub>-dal szemben, hogy a Cr(OH)<sub>3</sub>-csapadék NaOH-feleslegben stabil komplexet képezve feloldódik (1. (2) reakcióegyenlet). Arról van szó tehát, hogy míg a Cr(OH)<sub>3</sub>-csapadékszóna felső része komplexként feloldódik, addig az alsó részére mindig újabb csapadék válik ki: a szemlélő úgy látja, hogy a csapadéktárcsa lefelé halad a géloszlopban.

Az idő függvényében meghatároztuk a csapadéktárcsa géloszlopbeli helyzetét. A 4. ábrán négy különböző Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-koncentrációjú rendszer távolság--idő függvényét láthatjuk. A diffúzió törvényeivel való összehasonlítás érdekében az abszcisszán az idő négyzetgyökét ábrázoltuk. Látható, hogy -- elmentetben a Liesegang-jelenségnél tapasztaltakkal -- nem minden esetben a diffúzió a sebesség-meghatározó.

A különböző kísérleti paramétereknek a csapadék haladási sebességére való hatását vizsgálva a következőket állapítottuk meg:

-- A legnagyobb sebességet kis (400:1), illetve nagy (100:1) térhálósági fokú gél esetén tapasztaltuk.

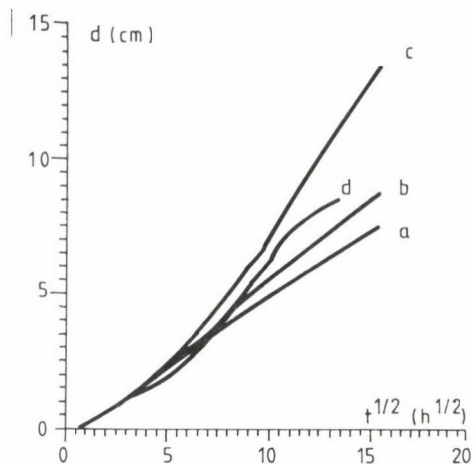
-- Adott NaOH-koncentrációnál (2,0 M) a gélbeli Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> koncentrációját növelve egy bizonyos értékig a sebesség növekedett, további növelésnél már csökkent (1. 4. ábra is).

-- A gélbe diffundáló NaOH koncentrációjának növelésével nőtt a sebesség. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy adott gélbeli Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-koncentrációnál (0,08 M) a NaOH-koncentrációt 1,0 M-tól 4,0 M-ig növelve, 3,90 M-nál tapasztaltuk a legnagyobb sebességet.

-- Magasabb hőmérsékleten nagyobb sebességgel mozgott a csapadék. 60 °C-on már nem alakult ki stabil zóna.

-- A gravitáció nem befolyásolja a jelenséget.





4. ábra. A  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  csapadéktárcsa helye az idő négyzetgyökeinek függvényében, különböző  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ -koncentrációknál.

Gél: 3/240,  $c(\text{NaOH}) = 2,0 \text{ M}$ ,  $c(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3) = \text{a. } 0,01, \text{ b. } 0,04, \text{ c. } 0,08, \text{ d. } 0,125 \text{ M}$

A  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  mozgó csapadékgyűrű fokozatosan lassulva, igen hosszú utat megtehet PVA-gélben. A megfigyelt leghosszabb út 130 cm volt. Ki kell itt térnünk a gyűrű stabilitására. Stabilitáson azt az úthosszt értjük, amelyet az állandó vastagságú gyűrű éles, jól látható határfelületekkel tesz meg. A koncentrációviszonyoktól és egyéb paraméterektől függően egy bizonyos úthossz után szétesik a gyűrű. Ez azt jelenti, hogy a  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -csapadék  $\text{NaOH}$ -dal érintkező határfelülete fokozatosan mind diffúzabbá válik, míg végül a csapadék teljesen feloldódik hidroxokomplekként, és ezután már a komplex áttetsző, sötétkék frontja terjed tovább.

A stabilitásra a gél polimertartalma volt a legerősebb hatással: növelve a PVA-koncentrációt, csökkenő stabilitást tapasztaltunk.

A  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -csapadék PVA-gélben való kialakulását tanulmányozva nemcsak az ismertetett mozgó csapadékgyűrű kialakulását figyeltük meg, hanem bizonyos körülmények között egy Liesegang-jellegű struktúráét is [8]. Ebben az esetben a távolságtörvényt nem találtuk érvényesnek: a csapadékgyűrűk látszólag véletlenszerűen helyezkednek el.

#### $\text{PbCl}_2$ -csapadék keletkezése PVA-gélfilmben

Az ólom-klorid lényegesen nagyobb oldhatóságú csapadék, mint akár a magnézium-hidroxid, akár a króm-hidroxid.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -ot oldottunk a kb. 3 mm vas-



5. ábra.  $\text{PbCl}_2$ -csapadék PVA-gélfilmben.

Bal oldali kép: gél: 4,5/100,  $c(\text{NaCl}) = 2,0 \text{ M}$ : jobb oldali kép: gél: 3/300,  $c(\text{NaCl}) = 0,50 \text{ M}$ ,  $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,05 \text{ M}$  mindkét gélben

tag gélfilmbe,  $0,05 \text{ M}$  koncentrációban, majd ezt a filmet függőlegesen  $2,0 \text{ M}$ -os  $\text{NaCl}$ -oldatba állítottuk, és a rendszert lezártuk. Ennél a koncentrációnál az  $\text{PbCl}_2$ -csapadék tűkristályokat képez. A két elektrolit érintkezésénél ezek azonnal megjelentek. A  $\text{NaCl}$  diffúziója nyomán ezután a tűkristályok csúcsa növekedett leginkább: ennek eredményeként egy ágas-bogas jégvirág-mintázat, egy fraktáljellegű csapadékstruktúra alakult ki (5. ábra). Ezt képanalízissel elemezve megállapítottuk, hogy az  $\text{PbCl}_2$ -csapadék mennyisége a diffúziótávolság függvényében csökken, de ez a csökkenés nem monoton, hanem periodikus. A bonyolult mintázatban tehát egy Liesegang-jelleg is el van rejtve /10/.

## Összefoglalás

Vízben rosszul oldódó vegyületeket állítottunk elő vizes közegű poli(vinil-alkohol)-gélben, a következő módon: a csapadékképződési reakció egyik reaktánsát a — henger vagy film formájában előállított — gél tartalmazta, a másik reaktáns tömény oldata pedig diffúzió útján került a gélbe. Megfelelő koncentrációviszonyok esetén a két komponens találkozása nyomán csapadék keletkezett, amelynek makroszkopikus struktúrája kísérleteink szerint többféle lehet. A legegyszerűbb esetben folytonos csapadékvonal keletkezett a gélben. Ezenkívül a következő struktúrákat figyeltük meg: periodikus csapadékkiválás (Liesegang-jelenség), mozgó csapadékgyűrű, valamint fraktáljellegű mintázat. Megállapítottuk, hogy a csapadékstruktúra típusát alapvetően a következő két tényező határozza meg: koncentrációviszonyok (a két reaktáns koncentrációaránya és a csapadékra nézve a rendszer relatív túltelítettségi foka), valamint a csapadék minősége (oldhatósága, komplexképzési hajlama). Kísérleteinkben tanulmányoztuk, hogy különböző vegyületek esetén milyen struktúra alakul ki; ezen belül az egyes struktúrák jellemzőit hogyan befolyásolják a kiindulási kísérleti paraméterek.

## Summary

Weakly water soluble precipitates were prepared in poly(vinyl alcohol) gel. One of the reactants of precipitate forming chemical reaction was incorporated in the cylindrical gel or gelfilm. The concentrated solution of the other component diffused into the gel. The precipitate formed as a result of the chemical reaction coupled with diffusion. According to our experiments, the macroscopic morphology of the precipitate may be quite different. In the simplest case a continuous precipitate band developed. Other morphologies observed were: periodic precipitate pattern (Liesegang phenomenon), travelling precipitate band, and a fractal-like structure. We have established that two main parameters determine the type of precipitate morphology: the rate of electrolyte concentrations, and the solubility of the precipitate.

## Köszönetnyilvánítás

Köszönjük az Országos Tudományos Kutatási Alapnak (2166 sz. OTKA) és a Varga József Alapítványnak munkánk támogatását.

## Irodalom

1. A. T. Winfree, "The Geometry of Biological Time". Biomathematics Vol. 8., Springer-Verlag 1980.
2. H. K. Henisch, "Crystals in Gels and Liesegang Rings". Cambridge University Press 1988.
3. K. H. Stern, Chem. Rev. 54, 79, 1954.
4. Buzágh A., Kőrösné Fraknóy V., Kém. Közlem., 10, 1, 1958.
5. Büki A., Kárpátiné Smidróczki É., Zrínyi M., Kém. Közlem., jelen kötet.
6. F. Horkay, M. Zrínyi, J. Macromol. Sci., B25 (3), 307, 1986.
7. S. Ambrose, N. Kanniah, F. D. Gnanam, P. Ramasamy, Cryst. Res. Technol., 17, 609, 1982.
8. M. Zrínyi, L. Gálfi, É. Smidróczki, Z. Rácz, F. Horkay, J. Phys. Chem., 95, 1618, 1991.
9. I. Das, A. Pushkarna, N. R. Agrawal, J. Phys. Chem., 93, 7269, 1989.
10. É. Kárpáti-Smidróczki, A. Büki, M. Zrínyi, Makromol. Chem., Macromol. Symp., megjelenés alatt.



## A LIESEGANG-JELENSEG SZÁMÍTÓGÉPES SZIMULÁCIÓJA

BÜKI ANDRÁS, KÁRPÁTNÉ SMIDRÓCZKI ÉVA, ZRÍNYI MIKLÓS

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék,  
H-1111 Budapest, Eötvös J. u. 20-22.)

### Bevezetés

Előző közleményünkben /1/ a Liesegang-jelenséggel kapcsolatos kísérleti tapasztalatainkról számoltunk be. Jelen munkánkban a jelenség egy lehetséges mechanizmusát vizsgáljuk számítógépes szimuláció segítségével.

A Liesegang-jelenség magyarázatára a korábbiakban már számos elmélet született /2/. Ezek azonban valamennyien tartalmaznak legalább egy vitatható momentumot, mely ellentmond a kísérleti tapasztalatoknak, vagy nem magyarázza azokat.

Többen próbálkoztak a jelenség matematikai leírásával /3-6/ is, a probléma azonban olyan bonyolult, hogy a rá felírható reakció-diffúzió differenciálegyenletek analitikus módszerekkel nem oldhatók meg.

A számítógépes szimuláció lehetőséget biztosít arra, hogy a különböző kísérleti paraméterek hatását ezen analitikus megoldások ismerete nélkül vizsgáljuk. Ugyanakkor lehetőségünk van olyan belső paraméterek változtatására is (pl.: gócképződési szorzat), melyek kísérleti úton nem vagy csak nehezen befolyásolhatók.

### A szimuláció algoritmus

A szimuláció két feladat megoldását foglalja magában. Egyrészt le kell írni a komponensek diffúzióját, másrészt megfelelő modellt kell találni a csapadékkiválás mechanizmusára. E két folyamat természetesen nem független egymástól, hisz éppen bonyolult kölcsönhatásuk felelős a periodikus csapadékkiválásért.

Mi a Liesegang-jelenséget az Ostwald által leírt túltelítési elmélet /2/ alapján modelleztük, a reakció-diffúzió differenciálegyenletek numerikus



megoldásával. A komponensek diffúzióját Fick második törvényével írhatjuk le:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial X^2},$$

ahol  $C$  a koncentráció,  $t$  az idő,  $X$  a helykoordináta,  $D$  a diffúziós együttható. Ezt a differenciálegyenletet a korábban Henisch /5, 6/ által is alkalmazott véges differenciák módszerével oldottuk meg. A módszer lényege, hogy az idő- és tértartományt kis, egyenlő részekre osztjuk, s a megfelelő deriváltakat az ezen az egy vagy több dimenziós rácson mért differenciákkal helyettesítjük. Így az oszlop  $X_i$  helyén a  $t_j$  időpillanatban Fick második törvényét a következő diszkretizált alakban írhatjuk fel:

$$\frac{C(X_i, t_{j+1}) - C(X_i, t_j)}{\Delta t} = D \cdot \frac{C(X_{i+1}, t_j) - 2C(X_i, t_j) + C(X_{i-1}, t_j)}{(\Delta X)^2},$$

ahol  $\Delta t$  és  $\Delta X$  az idő- és távolságosztás hossza. Ha számunkra csak a koncentrációprofil alakja érdekes, ezen osztópontok távolságát önkényesen választhatjuk meg. Így célszerű mindkettőt egységnyinek tekinteni. Ezzel a feltételezéssel az egyenletet átrendezve a koncentrációprofil időbeli leírására a következő rekurziós formulát kapjuk:

$$C(X_i, t_{j+1}) = C(X_{i-1}, t_j) - 2D \cdot C(X_i, t_j) + C(X_{i+1}, t_j).$$

### A diffúziós algoritmus ellenőrzése

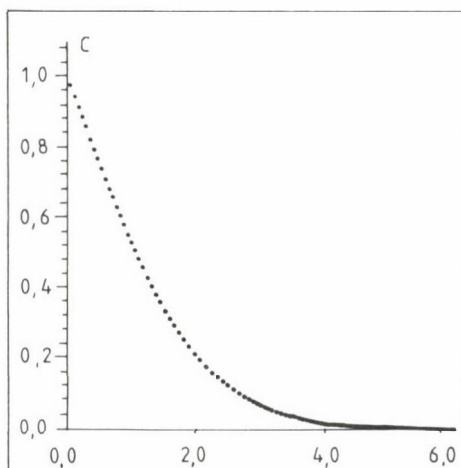
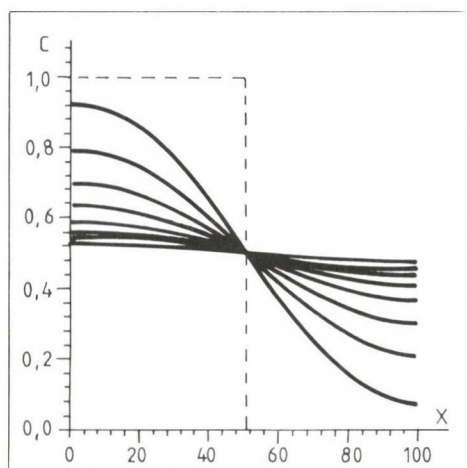
Az algoritmus helyességének ellenőrzésére többféle lehetőség van.

1. A diffúziós oszlopot tetszőleges kezdőprofillal kitöltve, majd mindkét végét lezárva a koncentrációkülönbségeknek véges számú lépésben ki kell egyenlítődnie, miközben az anyagmennyiség nem változhat (1.A ábra). (Az oszlop lezárása úgy történik, hogy a koncentráció gradienst a két végén nullává tesszük.)

2. Az oszlop két végén állandó, de különböző koncentrációkat beállítva bizonyos idő után stacionárius állapotnak kell kialakulnia, amit egydimenziós diffúzió esetén egyenes koncentrációprofil jelez.

Az előbbi két teszt valójában csak a végállapot helyességét bizonyítja, azt nem, hogy a koncentrációprofil a folyamat közben is kielégíti Fick má-





1. ábra. Néhány szimulált koncentrációprofil (A) és a  $C(X,t)$  függvény redukált skálán ábrázolva (B). A rács hossza mindkét esetben 100 egység, az egyes görbék közti időkülönbség 1000 egység

sodik törvényét. Ez utóbbi ellenőrzése a távolságskála egy transzformációjával lehetséges.

3. Definiáljuk a diffúziós frontnak az üres oszlopba való belépési ponttól mért átlagos távolságát a következő módon:

$$x^*(t) = \frac{\int_0^{\infty} X \cdot C(X,t) dX}{\int_0^{\infty} C(X,t) dX}$$

hosszú csőben történő diffúzió koncentrációprofilja a következő függvénnyel írható le:

$$C(X,t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{X}{2 \cdot \sqrt{D}t} \right),$$

ahol  $C_0$  a belépő koncentráció,  $\operatorname{erfc}$  a Gauss-féle komplement hibafüggvény. Összük az ebben található távolságfüggést az előbb definiált átlagos távolsággal. Így egy minden időpillanatban változó, redukált távolságskálán felírt egyenletet kapunk:

$$C(X,t) = C^* \left( \frac{X}{X^*(t)} \right) = C_0 \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{\pi^{1/2} \cdot Z(t)}{4} \right), \text{ ahol } Z(t) = \frac{X}{X^*(t)}.$$

Látható, hogy a felírt összefüggés a skála időfüggésén kívül egyéb időfüggést nem tartalmaz. A redukált skálán felírt koncentrációprofil tehát nem függ az időtől (1.B ábra).

### A tútelítési elmélet

A Liesegang-jelenségre vonatkozó elméletek kritikus pontja a csapadékleválás leírása, hisz ez az a pont, ahol a különböző javasolt mechanizmusok alapvetően eltérnek egymástól. Mi az Ostwald-féle tútelítési elméletet vizsgáltuk meg, abból a szempontból, hogy okozhatja-e egyáltalán a Liesegang-struktúra megjelenését.

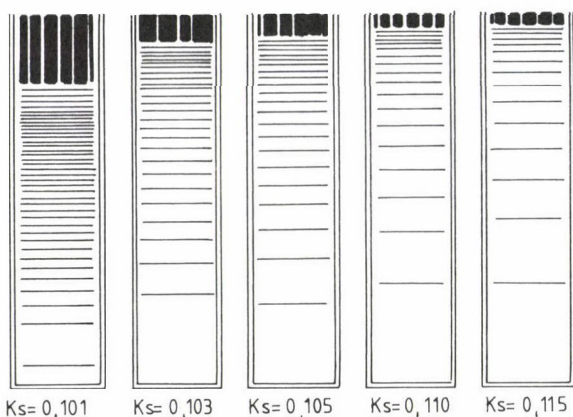
Ez az elmélet a csapadékkiválási folyamatban kétféle kritikus küszöböt különböztet meg. Az egyik egy termodinamikai jellegű, az oldhatósági szorzat ( $L$ ). A másik — dimenzióját tekintve az előbbivel azonos, de annál nagyobb érték — a folyamat kinetikájára jellemző gócképződési szorzat ( $K_s$ ).

A csapadékkiválás egy kristálygóc képződésével indul. Az elmélet szerint ez csak egy kritikus mértékben tútelített oldatban játszódhat le. A gócképződési szorzat e szükséges tútelítettség mértékére jellemző. A góc keletkezése után a csapadékkiválás gyorsul, hisz a koncentrációk szorzatának már csak a kisebb oldhatósági szorzatot kell meghaladnia, vagyis a góc körüli oldat tútelített. Összefoglalva tehát a tútelítési elmélet szerint a csapadékkiválás kinetikailag gátolt autokatalitikus folyamatnak tekinthető.

A fent vázolt algoritmus alapján egy- és kétdimenziós rácsokra írtunk szimulációs programokat, melyeket IBM-AT-n való tesztelés után VAX-6000-es gépen futtattunk. A programok Pascal és C nyelven készültek.

### Az egydimenziós szimulációval nyert eredmények

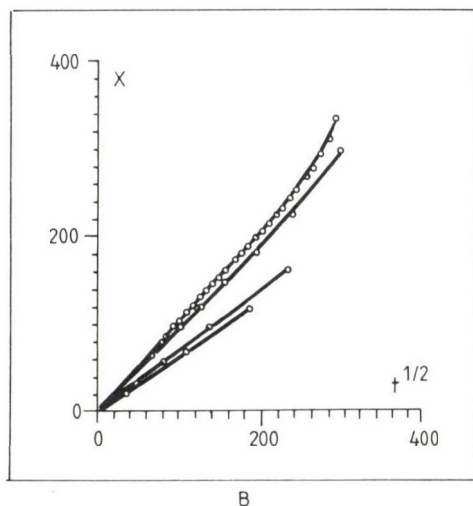
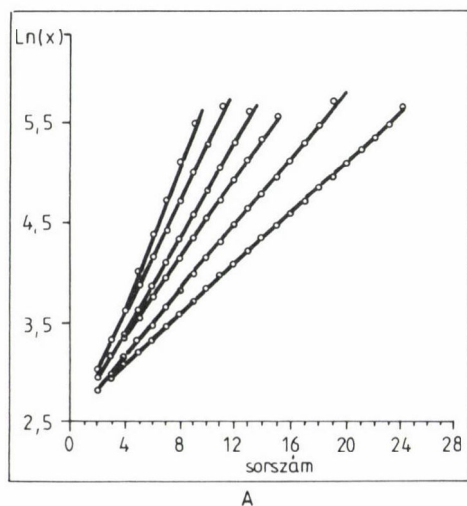
Az egydimenziós programot a legkülönbözőbb bemenő paraméterekkel futtatva megállapítottuk, hogy valamennyi szimulált struktúra eleget tesz a Liesegang-jelenségre jellemző távolság- és időtörvénynek /1/ (2. és 3. ábra). Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy az Ostwald-féle tútelítési elméletben leírt mechanizmus valóban okozhat periodikus csapadékkiválást. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy ez nem zárja ki más mechanizmusok létezését.



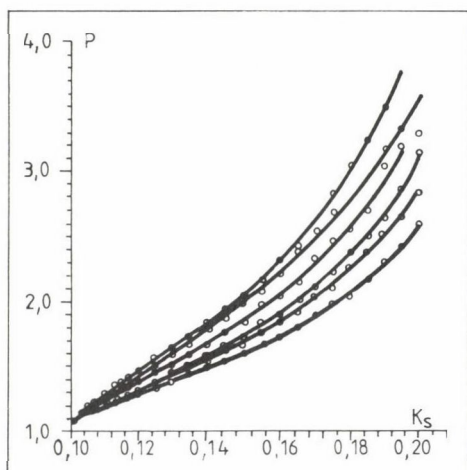
2. ábra. Néhány eltérő göcképződési szorzattal szimulált struktúra

A szimulált struktúrák minden esetben teljesen szabályosak, a távolsági koefficiensek ( $P$ ) pedig egynél nagyobbak voltak. A távolságtörvénytől való eltérés csak az oszlop elején és végén tapasztalható. Az előbbi a kísérleti-  
leg is megfigyelhető első csapadékdugó megjelenésével magyarázható, míg az utóbbit az okozza, hogy a komponensek valamelyikének diffúziós frontja eléri az oszlop végét.

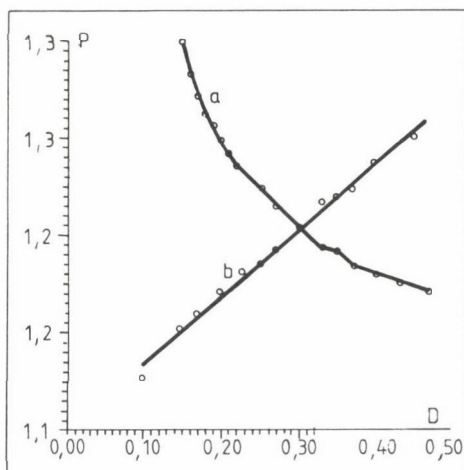
Az irodalomban említett kaotikusan vagy fordított sorrendben felépülő szerkezetet [7] semmilyen paraméter együttes mellett nem sikerült előállítani. Ezek megjelenéséért tehát feltehetőleg más hatások felelősek.



3. ábra. A szimulált struktúrák mind a távolság- (A), mind az időtörvénynek (B) eleget tesznek



A



B

4. ábra. A távolsági koefficiens függése a gócképződési szorzattól jól közelíthető harmadfokú polinomokkal (A). A távolsági koefficiens függése a külső (a) és belső (b) elektrolit koncentrációjától (B). Az előbbi nem írható le egyszerű függvénnel, az utóbbi viszony lineáris kapcsolat

A programban változtatható paraméterek a következők voltak: a komponensek kezdeti koncentrációja ( $C_A$ ,  $C_B$ ) és diffúziós együtthatója ( $D_A$ ,  $D_B$ ), az oldhatósági és gócképződési szorzat ( $L$ ,  $K_S$ ), az egy pontban leválasztható csapadék maximuma, a diffúziós oszlop hossza és a futási idő. A jelölésekben A a kívülről bediffundáló, B a gélben levő anyagot jelenti. A leváló csapadékot minden esetben AB összetételűnek tekintettük.

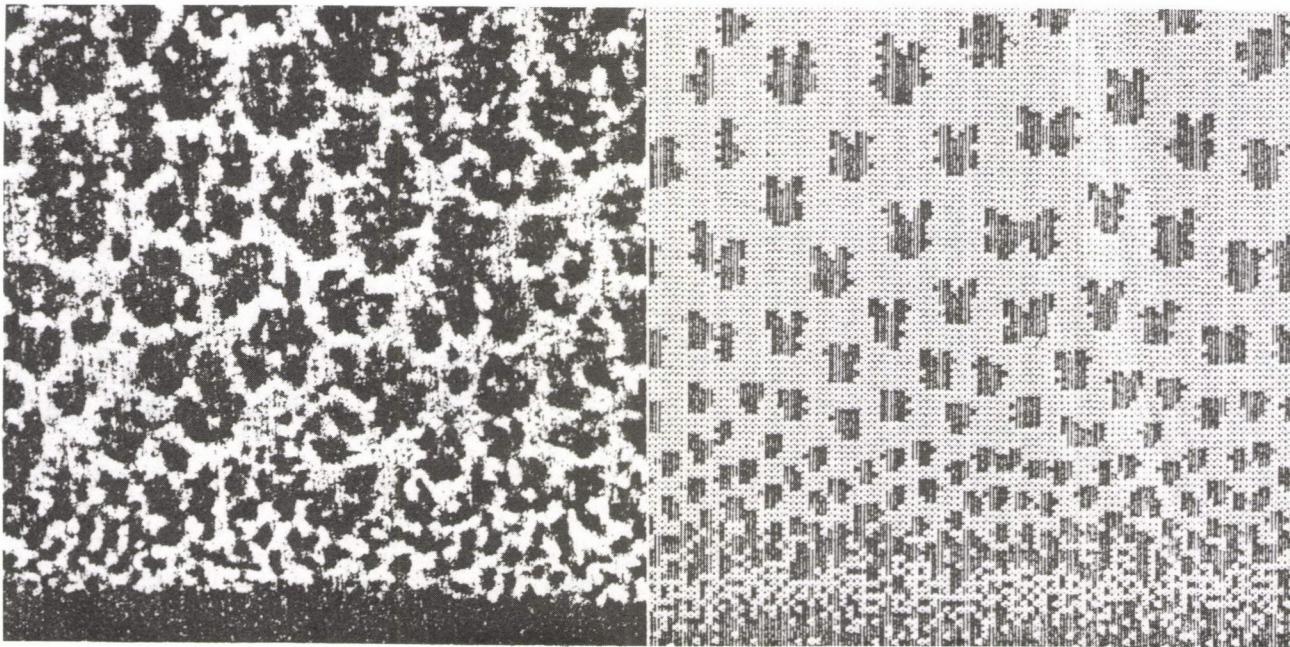
A futási időt elegendően hosszúnak választottuk ahhoz, hogy valamelyik komponens diffúziós frontja biztosan elérje az oszlop végét. A többi paraméter közül egyet-egyet változtatva vizsgáltuk a távolsági koefficiensre gyakorolt hatást. Tapasztalatunk szerint az oszlop hosszának változtatása a kialakuló struktúrát gyakorlatilag nem befolyásolja.

A legerősebb változást a gócképződési szorzat, vagyis a túltelítettség mértékének változása okozta. A távolsági koefficiensnek ettől a paramétertől való függését egyszerű analitikus formában nem lehet megadni, de a görbére minden esetben jól illeszthető egy harmadfokú polinom (4. ábra).

Általában az is igaz, hogy a távolsági koefficiens bemenő paraméterektől való függése -- néhány kivételtől eltekintve (4. B ábra) -- nem írható le egyszerű függvényekkel.

Ugyanakkor az említett AB összetétel és a diffúziós együtthatók állandó értéke esetén megadható a paraméterek három olyan kombinációja, melyek egyértelműen meghatározzák a kialakuló szerkezetet. Ezek a következők:





5. ábra. Egy szilikagélen kapott csapadéksáv mikroszerkezete (bal) és egy hatos rácson szimulációval nyert véletlenszerű struktúra

$$\text{I. A relatív túltelítettség: } S = \frac{K_S}{L}$$

$$\text{II. A kezdeti koncentrációk aszimmetriája: } A = \frac{C_A - C_B}{C_A + C_B}$$

III. A kezdeti koncentrációkból számítható relatív túltelítettség:

$$S_0 = \frac{C_A \cdot C_B}{L}$$

### A kétdimenziós indeterminisztikus szimuláció eredményei

Az eddigiekben leírt egydimenziós program determinisztikusan működött. Ez a valóságnak természetesen csak egy idealizált leírása, hisz a csapadék-képződés az említett paraméterektől függő véletlenszerű folyamat. E véletlenszerű viselkedés leírására készült a túltelítési modell kétdimenziós változata.

Az indeterminisztikus program algoritmusa az elmondottakhoz képest csak egy új paramétert tartalmaz, egy helyfüggetlen gócképződési valószínűséget. Ha egy adott pontban a koncentrációk szorzata eléri a gócképződési szorzatot, az említett valószínűség alapján egy véletlenszám generátor dönt arról, hogy megtörténjen-e a gócképződés vagy sem.

Az így kapható csapadékeloszlás nem folytonos sávokat, hanem diszkrét góccokat tartalmaz. Az ezek alapján szerkeszthető sűrűségprofil azonban továbbra is a Liesegang-struktúrára jellemző egyre ritkuló csúcsokból épül fel.

Érdekes megjegyezni, hogy ez a véletlenszerű szerkezet nagymértékben hasonlít a szilikagél lapon nyerhető periodikus csapadékkiválás mikroszerkezetéhez. Az 5. ábrán egy szimulált szerkezet és egy szilikagélen kapott struktúra egyetlen csíkjának mikroszkópos felvétele látható.

### Összefoglalás

Az Ostwald-féle túltelítési elmélet alapján, számítógépes szimulációval modelleztük egy és két dimenzióban a gélekben lejátszódó periodikus csapadékkiválási reakciókat — az úgynevezett Liesegang-jelenséget. Megállapítottuk, hogy ez a mechanizmus valóban olyan szerkezet képződését eredményezi, mely a Liesegang-jelenségre jellemző mindkét skálatörvényt kielégíti. Kétdimenziós indeterminisztikus modell alapján rekonstruálva a jelenséget, hasonlóságot fedtünk fel a szimulált szerkezet és egyes valóságos szerkezet mikrostruktúrája között.



### Summary

Periodic precipitation occurring in gels (the so-called Liesegang-phenomenon) has been simulated in one and two dimensions on the basis of Ostwald's supersaturation theory. It was found, that all the patterns have been received fulfil both the time and spacing law. The two dimensional simulated structures are very similar to the microstructure of some real patterns.

### Köszönetnyilvánítás

Munkánk támogatásáért köszönetünket fejezzük ki az Országos Tudományos Kutatási Alapnak (2166 sz. OTKA) és a Varga József Alapítványnak. Köszönettel tartozunk Kabainé Dr. Faix Mártának a mikroszkópos fényképezéshez nyújtott segítségéért.

### Irodalom

1. Kárpátiné Smidróczki É., Büki A., Zrínyi M.: Csapadékmorfológiák poli(vinil-alkohol) gélben. Kém. Közlem., jelen kötet.
2. K. H. Stern, Chem. Rev. 54, 79 (1954).
3. J. B. Keller, S. I. Rubinow, J. Chem. Phys., 74 (9), 5000 (1981).
4. G. T. Dee, Phys. Rev. Letters 57 (3), 275 (1986).
5. H. K. Henisch: Crystals in Gels and Liesegang Rings. Cambridge University Press, 1988.
6. H. K. Henisch: Periodic Precipitation. Pergamon Press, 1991.
7. M. Flicker, J. Ross, J. Chem. Phys. 60 (9), 3458 (1974).
8. M. Zrínyi, L. Gálfi, É. Smidróczki, Z. Rácz, F. Horkay, J. Phys. Chem., 95, 1618 (1991).
9. É. Kárpáti-Smidróczki, A. Büki, M. Zrínyi, Macromol. Chem., Macromol. Symp. (megjelenés alatt).



KŐOLAJ/VÍZ RENDSZEREK JELLEMZÉSE ÉS AZONOSÍTÁSA  
A HATÁRFELÜLETI REOLÓGIAI TULAJDONSÁGOK SEGÍTSÉGÉVEL

LAKATOSNÉ SZABÓ JULIANNA, LAKATOS ISTVÁN

(MTA Bányászati Kémiai Kutatólaboratóriuma, 3515 Miskolc-Egyetemváros, Pf. 2.)

**Bevezetés**

Közismert, hogy a kőolaj/víz rendszer határfelületén olyan merev hártyák (filmek) képződnek, amelyek egyrészt kedvezőtlenül befolyásolják a tárolókőzetben lejátszódó áramlási jelenségeket, másrészt gátolják a felszíni technológiában a fázisszeparációs műveleteket. Az elméleti megfontolások és a gyakorlati tapasztalatok birtokában tehát meglepő, hogy a kőolaj/víz rendszer határfelületi reológiai sajátosságait hosszú időn keresztül nem vizsgálták, és hatását sem vették számításba az említett folyamatok értelmezésében. Áttörés ezen a területen csak az elmúlt évtizedben tapasztalható, amikor is előtérbe kerültek az intenzív kőolajtermelés kémiai módszerei. A tenzidek, lúgok és polimerek jelenlétében lejátszódó komplex felületkémiai hatások feltárása, a kiszorítási mechanizmus tisztázása ugyanis nem mellőzheti a határfelületi reológiai sajátságok beható vizsgálatát, aminek eredménye közvetlenül magyarázatul szolgál számos, korábban csak a feltételezés és hipotézis szintjén mozgó megállapításnak /1, 2/.

Az MTA Bányászati Kémiai Kutatólaboratóriumában a kőolaj/víz rendszerek határfelületi sajátságainak tanulmányozása a 80-as évek közepén kezdődött, és szorosan kapcsolódott a hazai EOR kutatásokhoz. E tevékenység középpontjában annak a ténynek a bizonyítása állt, hogy egyrészt a különböző kőolaj/víz rendszerek határfelületi reológiai tulajdonságai és viselkedése igen nagy változatosságot mutat, másrészt ezen tulajdonságok a környezeti feltételek megváltoztatásával széles határok között, a technológiai kívánalmaknak megfelelően kedvező irányban módosíthatók.

## Kísérleti körülmények

A laboratóriumi méréseket Contraves Low Shear 30 típusú rotációs viszkoziméterrel végeztük, kettős kúpos mérőfej segítségével. A folyásgörbékét a  $10^{-3}$ - $10^2$  s<sup>-1</sup> nyírási sebességgradiens tartományban vettük fel 2 perces lineáris programozással. A határfelületi reológiai sajátságok hőmérsékletfüggését a 303-343 K tartományban tanulmányoztuk. A viszkozus folyás aktiválási energiáját az azonos nyírási sebességgradiensnél jellemző viszkozitások hőmérsékletfüggéséből számoltuk ki. A fázisok érintkezési (öregedési) ideje 0 és 25 h között változott. A vizsgálatokhoz jellegzetes magyar kőolajokat használtunk fel, amelyek mind fizikai, mind kémiai vonatkozásban nagy különbségeket mutattak. Vizes fázisként desztillált víz, rétegvíz, valamint 2 g/l nátrium-kloridot és különböző nemionos tenzideket (nonil-fenol etoxilátokat) tartalmazó oldatok kerültek felhasználásra. A folyásgörbék leírása az Ostwald-féle összefüggés és a hatványtörvény segítségével történt.

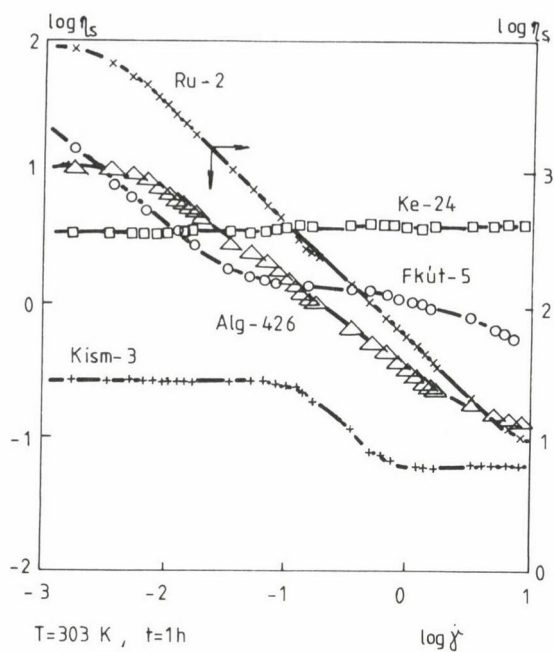
## Kísérleti eredmények és értékelésük

A természetes kőolaj/víz rendszerek alapvető határfelületi reológiai sajátságait, illetve a nemionos tenzidek folyásgörbékre gyakorolt hatását a korábban megjelent tanulmányokban részletesen tárgyaltuk /3, 4/. Ezt követően került sor a határfelületi viszkozitás hőmérsékletfüggésének beható vizsgálatára és a határfelületi viszkozus folyás aktiválási energiájának meghatározására. A többéves alap kutatás eredménye az alábbiakban foglalható össze:

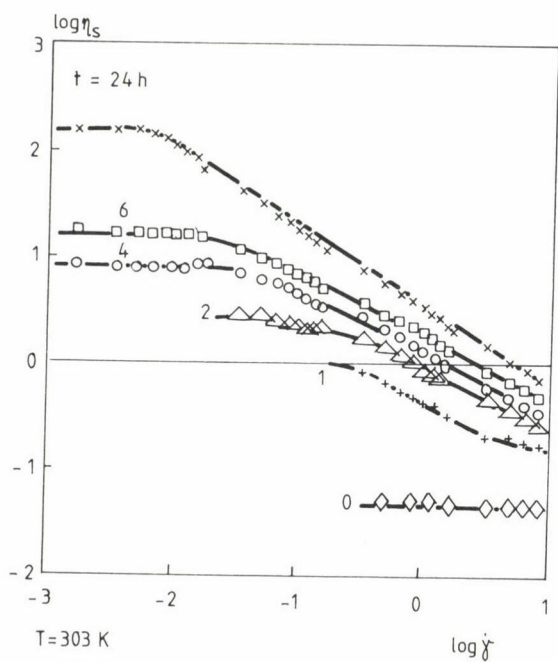
1. A különböző kőolaj/víz rendszerek összehasonlító vizsgálata alapján egyértelműen megállapítható, hogy a határfelületi reológiai sajátságok (folyásgörbék lefutása és a viszkozitás abszolút nagysága) nagymértékben függ

- a) a kőolaj minőségétől (1. ábra);
- b) a vizes fázis összetételétől;
- c) a fázisok érintkezési (öregedési) idejétől (2. ábra) és
- d) a hőmérséklettől.

2. Az általános tapasztalatok szerint a határfelületi reológiai sajátságok alakításában meghatározó szerepe van a kőolaj nehéz komponenseinek, azon belül elsősorban az aszfaltén- és gyantatartalomnak. Az aszfalténtartalomban meglévő minimális (< 0,5%) különbség már jól mérhető változást eredményez a határfelületi viszkozitásban.



1. ábra. A határfelületi viszkozitás függése a nyírási sebességgradienstől különböző kőolaj/víz rendszerekben



2. ábra. A határfelületi viszkozitás függése a nyírási sebességgradienstől és az érintkezési időtől a Ba-55 olaj/víz rendszerben

### 1. táblázat

Az Ostwald-féle összefüggés állandói különböző kőolaj/víz rendszerekben

Kőolaj		k	n
Algyő-426		1,49	2,96
Battonya-55		2,47	1,62
Battonya-65		2,06	1,96
Forráskút-5	a	-0,23	1,77
	b	-0,02	1,14
	c	-1,99	2,86
Kelebia-24		0,55	0,98
Kismarja-3	a	1,18	0,96
	b	2,26	1,99
	c	0,57	0,98
Ruzsa-2		-9,33	5,32

### 2. táblázat

Az érintkezési idő hatása az Ostwald-féle összefüggés állandóira

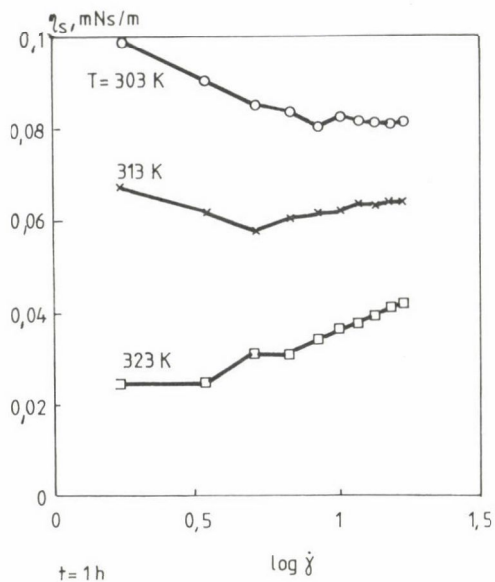
Idő, h	Ba-55		Ba-65		Ru-2	
	k	n	k	n	k	n
0	2,48	1,04	2,08	0,97	-6,11	4,03
1	2,47	1,76	2,06	1,96	-9,33	5,32
2	2,41	2,24	1,91	2,40	-8,53	4,71
4	2,25	2,60	1,88	2,90	-8,16	4,39
6	2,13	2,83	1,84	3,38	-9,45	5,06
24	1,70	3,63	1,62	4,80	-9,23	5,11

3. A határfelületi viszkozitás, csaknem valamennyi vizsgált kőolaj/víz rendszerben jelentős mértékben függ a nyírési sebességgradienstől. A nem-newtoni folyás jellegében és mértékében szintén alapvető különbség van az egyes rendszerek között (1. ábra, 1. táblázat). A kísérleti tapasztalatok arra utalnak, hogy a határréteg szerkezete -- a kőolaj összetételétől függően -- nagy változatosságot mutat.

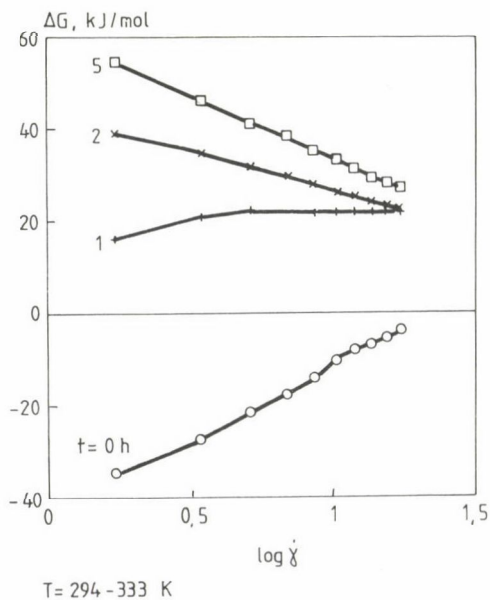
4. A vizes fázis összes sótartalmának (TDS) növekedésével a határfelületi viszkozitás egy bizonyos határértékig csökken, illetve a nem-newtoni folyási jelleg fokozatosan megszűnik. A jelenséget a szervesetlen elektrolitok és a határrétegben adszorbeálódó természetes felületaktív anyagok kölcsönhatásával, illetve ezen utóbbiak disszociációjának viaszszorulásával magyarázhatjuk.

5. Az egyensúlyi határréteg kialakulása, a felületi feszültség-mérések alapján, a korábban feltételezettnél (< 40 perc) sokkal lassúbb folyamat.

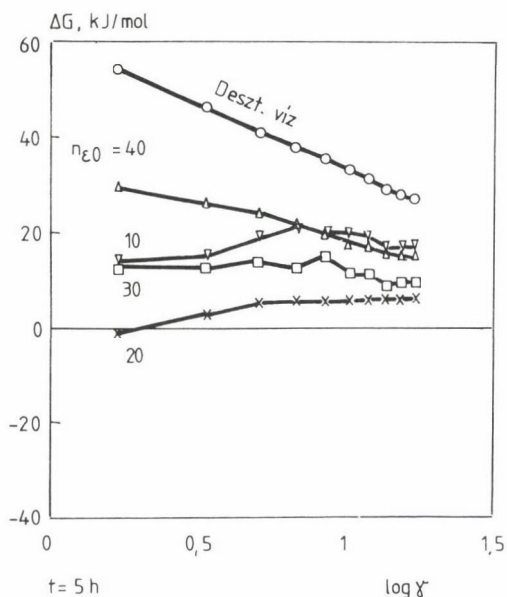




3. ábra. A határfelületi viszkozitás függése a nyírási sebességgradienstől és a hőmérséklettől a Ba-55 olaj/víz rendszerben



4. ábra. A viszkozus folyás aktiválási energiájának függése a nyírási sebességgradienstől és az érintkezési időtől a Ba-55 olaj/víz rendszerben



5. ábra. Különböző etoxilált tenzidek hatása a viszkozus folyás aktiválási energiájára a Ba-55 olaj/víz rendszerben

Egyes kőolaj/víz rendszereknél az egyensúlyi reológiai sajátságok eléréséhez minimálisan 4–6 óra szükséges. A viszonylagos értelemben vastag határreteg fokozatos felépülése a határfelületi viszkozitás növekedésével és a nem-newtoni folyási jelleg felerősödésével jár együtt (2. ábra és 2. táblázat).

6. A határfelületi viszkozitás hőmérsékletfüggése nagymértékben függ a fázisok érintkezési idejétől és a nyírési sebességgradienstől. Így, alacsony hőmérsékleten a határfelületi viszkozitás a nyírési sebességgradiens növekedésével csökken, míg magasabb hőmérsékleten nő (3. ábra). Ez részben a diffúziós folyamatokkal, részben a határfelületen lejátszódó spontán emulzióképződéssel hozható összefüggésbe.

7. A határfelületi viszkozitás hőmérsékletfüggése alapján számítható aktiválási energia arra utal, hogy a kőolaj/víz rendszerben kezdetben spontán emulgeálódás játszódik le (negatív aktiválási energia), míg a megfelelő vastagságú és viszkozitású határreteg kialakulása után a határreteg deformációja (emulgeálás) csak jelentős külső energia befektetése után lehetséges. A spontán emulgeálódási hajlam, illetve később az emulgeáláshoz szükséges energia a kis deformációs sebességeknél nagyobb, mint a nagy nyírési sebességgradiens tartományban (4. ábra).

8. Célszerűen megválasztott (nem-ionos) tenzidek a kőolaj/víz rendszer határfelületi viszkozitását nagymértékben csökkentik, miközben a határréteg nem-newtoni folyási jellege is megszűnik. A tenzidek hatása nagymértékben függ a kőolaj minőségétől, a tenzid szerkezetétől (pl. etoxiszámtól) és koncentrációjától. A laboratóriumi vizsgálatok eredménye szerint a szénhidrogéniparban használatos demulgeátorok elsődlegesen a határfelületi reológiai sajátságokat befolyásolják, míg a határfelületi feszültségre gyakorolt hatásuk a fázisszeeparáció (koaleszcencia) szempontjából másodlagos (5. ábra).

Az említett kísérleti tapasztalatok kolloidkémiai szempontból úgy általánosíthatók, hogy a folyadék/folyadék diszperz rendszerek tulajdonságai és viselkedése a határfelületi reológiai megfontolások nélkül egyértelműen nem írható le. Így a diszperz rendszer képződése szempontjából a határfelületi feszültség (IFT), az emulzió stabilitása (koaleszcencia) szempontjából a határfelületi viszkozitás (IFV) nagysága a meghatározó.

### Összefoglalás

A különböző kőolaj/víz rendszerek határfelületi reológiai sajátságainak tanulmányozása során megállapítást nyert, hogy a határfelületi viszkozitás és a határréteg nem-newtoni viselkedése a rendszer egyedi sajátsága, amely felhasználható a különböző tárolókból, esetenként azonos tároló különböző rétegeiből, kútjából származó folyadék/folyadék rendszerek azonosítására. A határfelületi reológia, illetve a határfelületi reológiai adatok kiszélesítik a szénhidrogéntárolókra vonatkozó ismereteinket, elősegítik a kiszorítási folyamatok mechanizmusának feltárását és hozzájárulnak új kémiai EOR eljárások kifejlesztéséhez, valamint a felszíni, kolloid-kémiai alapokon nyugvó technológiák optimalizálásához.

### Summary

Interfacial rheological properties of different crude oil/water systems were determined. It was concluded that the interfacial viscosity and the non-Newtonian flow behaviour of the interfacial layer is an individual feature of the two-phase system. Consequently, the interfacial rheological properties can be used for identification of crude oil/water systems derived not only from different reservoirs, but also from different wells of the same field. The experimental results also proved that the interfacial rheology is an efficient analytical technique to enhance reservoir characterization and better understanding of displacement mechanism. Thus, the interfacial rheological data may contribute significantly to development of new enhanced oil recovery methods and surface technologies based on colloid chemical considerations.

## Irodalom

- /1/ Wasan, D. T., McNamara, J. J., Shah, S. M., Sampath, K., Aderangi, N.: J. Rheology, 23, 181 (1979).
- /2/ Neustadter, E. L., Whittingham, K. P., Graham, D. E.: Interfacial Rheological Properties of Crude Oil/Water Systems, in: Shah, D. O.: Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery, Plenum Press, New York (1981).
- /3/ Lakatosné Szabó, J., Lakatos, I.: Acta Chim., 125, 345 (1986).
- /4/ Lakatosné Szabó, J., Lakatos, I.: Erdöl-Erdgas-Kohle, 105, 406 (1989).

## FELÜLETAKTÍV ANYAGOK ÉS SZILÁRD RÉSZECSKÉK HATÁSA AZ OLAJ/VÍZ HATÁRFELÜLETEK FELÜLETI REOLÓGIAI TULAJDONSÁGAIRA

PUSKÁS SÁNDOR\*, MACHULA GÁBOR, DÉKÁNY IMRE

(József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke, 6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.

\*MOL RT Műszaki-Fejlesztési Igazgatóság, 6701 Szeged, Pf. 37.)

### Bevezetés

A folyadék--folyadék határfelületi jelenségek alapvető szerepet játszanak a kőolaj tárolóközetről való kiszorításának mechanizmusában. Alapvető tény, hogy a folyadék--folyadék határrétegek kialakulásakor nemcsak összetétel- és energiakülönbség jön létre a határréteg és a tömbfázis között, hanem a képződött határréteg szerkezete és mechanikai tulajdonságai is alapvetően különböznek a tömbfázis belsejétől. Néhány kutató már korábban rámutatott, hogy a két fázis határán képződő filmek folyási sajátosságainak egyértelműen fontos és meghatározó szerepe van a kőolajkiszorítási folyamatokban /1--4/. E tulajdonságok nélkül nem magyarázhatók egyértelműen a kapilláris jelenségek, a spontán emulgeálódás, a diszpergált fázisok koaleszcenciája.

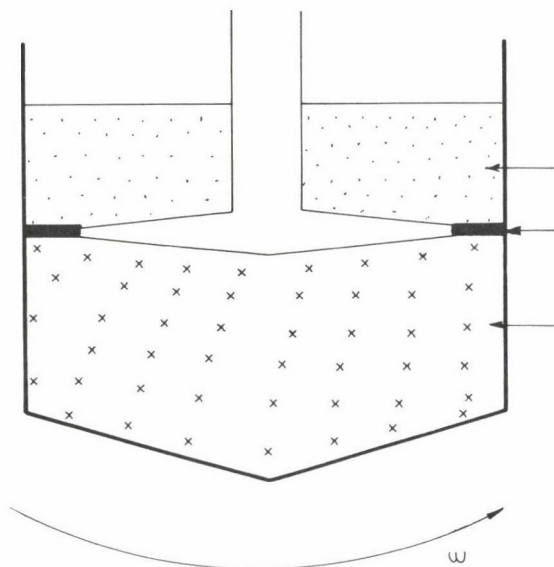
Az olaj--víz rendszerekben a határfelület és a tömbfázis közötti anyagtranszport eredményeként a határfelület természetes felületaktív anyagokban feldúsul. A szorpciós folyamat következtében csökken a határfelületi feszültség, időben egy állandó értékhez tart. A határfelületeken koncentrált vegyületek aggregálódhatnak, asszociálódhatnak, s így merev, a tömbfázisba vissza nem oldódó hártványokat alakítanak ki. Önmagában a határfelületi feszültség értéke nem ad teljes képet a rendszer viselkedésére vonatkozóan, feltétlenül szükséges a kialakult film reológiai tulajdonságainak vizsgálata. Célunk az, hogy megállapítsuk a határfelületi filmek szerkezetének hatását az emulzió stabilitására. Ezen feladathoz alapvetően fontos a víz/olaj határfelületeken a statikus és dinamikus körülmények között kialakuló filmek felületi reológiai vizsgálata.

## Kísérleti anyagok és módszerek

A kísérleteinkben az ún. modell olaj elkészítéséhez az Alg-556 Ap-13/B jelű olajkútból származó paraffinos kiválás frakciót (paraffin, aszfaltén, hidrofób szilárd rész) használtuk. Diszperzióközegként az alifás-aromás ((n-oktán(1)-toluol(2)) elegysorból az  $x_1 = 0,8$  móltörtű (85,95 t%) elegyösszetételt választottunk. A kiválás frakcionálását oldószeres-adszorpciós eljárással végeztük /5/. Oldószerként Reanal gyártmányú alt. minőségű toluolt, ill. n-oktánt használtunk.

A víz/olaj rendszerek határfelületi reológiai tulajdonságait HAAKE-ROTOVISCO RV-20 CV-100 rotációs viszkoziméterrel határoztuk meg. A mérésekhez egy általunk készített és hitelesített bikonikus mérőfejet használtunk (1. ábra).

A statikus körülmények között kialakuló határréteg szerkezeti sajátosságainak vizsgálata esetén az egymásra rétegzett fázisokat 25 °C-on termosztálva, 4 óra hosszat állni hagytuk. A mérést előprogramozottan a  $\dot{\gamma} = 0-32,5$  l/s nyírási sebességgradiens tartományon, 2 perc lineáris felfutási és vizsztatérési idő mellett hajtottuk végre. A fel- és leszálló ágak kimérése között 0,4 percig a maximális 32,5 l/s nyírási sebességgel nyírtuk a rendszert.



1. ábra. Bikonikus mérőfej



Dinamikus körülmények között  $\gamma = 1,495$  l/s állandó nyírás mellett határoztuk meg a határfelületi nyírófeszültséget, ill. viszkozitás értéket 0-3 óra nyírási idő tartományban.

A határfelületi reológiai vizsgálatokkal párhuzamosan a mintákkal emulgeálóképesség vizsgálatokat is végeztünk. Az emulziókat UNIPAN-309 típusú lengyel homogenizátorral 100-as sebességfokozattal, 10 percig tartó keveréssel készítettük. A frakciók organikus oldataihoz 1:1 fázisarányban megfelelően állandó keverés közben adagoltuk a vizet.

A paraffinkiválásból létrejövő határfelületi filmek szerkezetének módosításához DEHYPAR 583 Henkel-gyártmányú tenzidet, ill. SHELLSWIM 11T márkájú paraffinkiválás-gátló inhibitort használtunk.

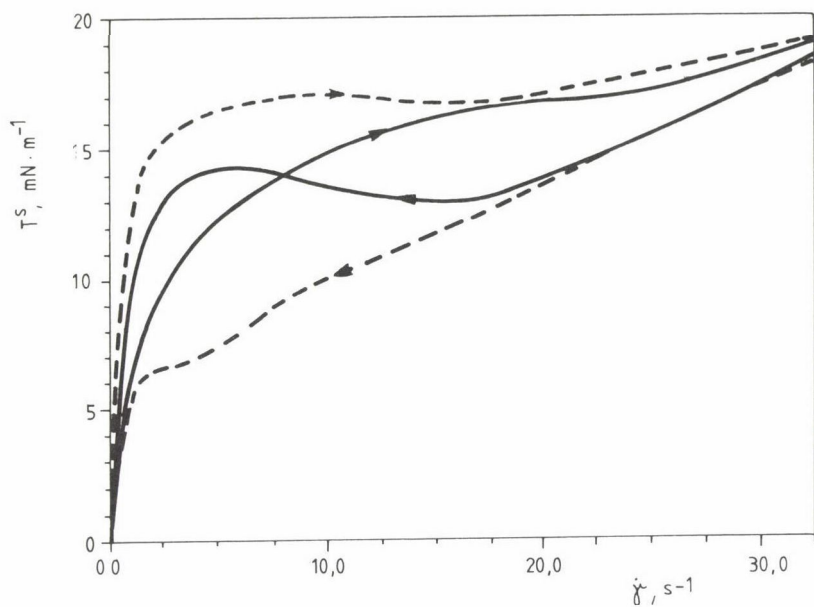
### Kísérleti eredmények és értékelésük

A statikus körülmények között végzett vizsgálatok kiindulási pontjaként meghatároztuk az n-oktán/desztillált víz rendszerek folyásgörbéit. A határrétegekben nem lehetett filmképződés vagy emulgeálódás, és ennek megfelelően a  $\tau^S$ - $\gamma$  görbék lineárisak, newtoni viselkedést mutatnak. Ha az "olajfázisban" 10% paraffint oldunk, az olajfázis minőségétől függően eltérő viselkedésű, szerkezetű határréteg alakul ki (2. ábra).

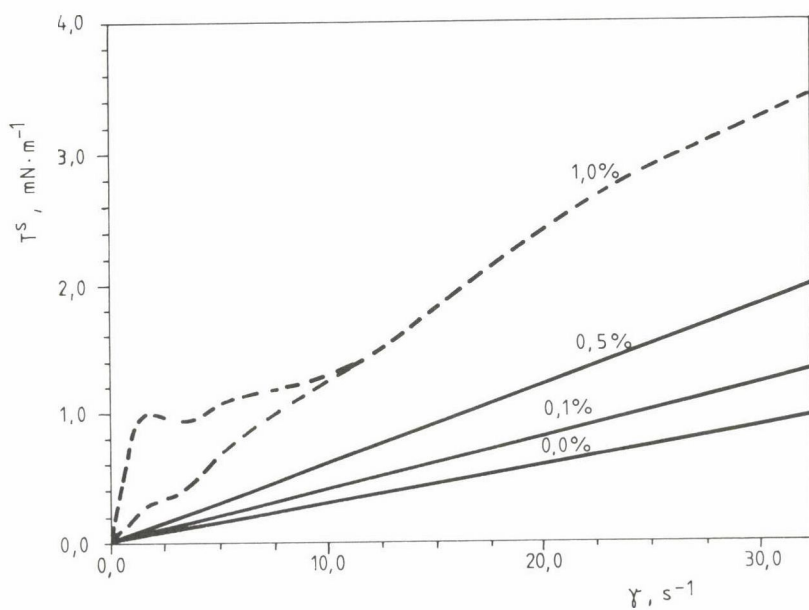
A 2. ábrán szereplő határfelületi folyásgörbék azt mutatják, hogy az n-oktán/desztillált víz rendszer határfelületén képződött film merev struktúrájú, az n-oktán-toluol olajfázis esetén rugalmas sajátságokat mutat.

A paraffin tehát a határrétegben dúsul fel, de jelentős emulgeáló hatást nem képes kifejteni. A hidrofób szilárd rész azonban nemcsak jellemző reológiai sajátságokkal rendelkező határfelületi film létrehozására, hanem invert emulziók stabilizálására is képes. Különböző mennyiségű hidrofób részt n-oktán-toluol elegyben oldva vizsgáltuk a határfelületi reológiai sajátságokra gyakorolt hatását. Az 1% feletti koncentrációnál már megjelenik a kétdimenziós folyáshatár (3. ábra). Az 5% hidrofób szilárd részt tartalmazó n-oktán-toluol-desztillált vízből előállított emulzió fázisszeparációt nem mutat. A 3%-os koncentráció esetében 30 perc elteltével kezdett szétválni az emulzió, amely 5 nap múlva teljesen szeparálódott. Az 1% alatti hidrofób részt tartalmazó rendszerek néhány óra alatt szétváltak.

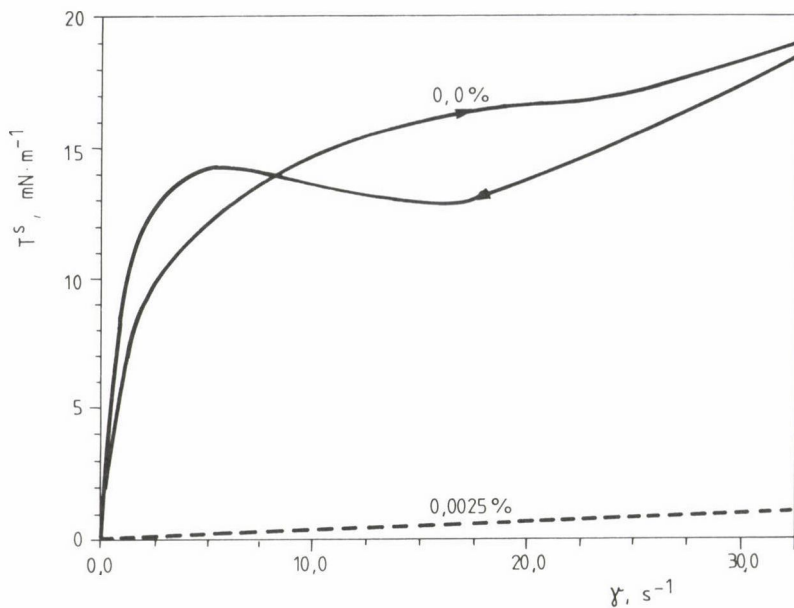
Az aszfaltén a vizsgált oldószerkelet és a víz határfelületén mechanikailag kevésbé stabil határfelületi réteget alakít ki, mint a hidrofób szilárd rész, reológiai sajátságai nehezen mérhetőek.



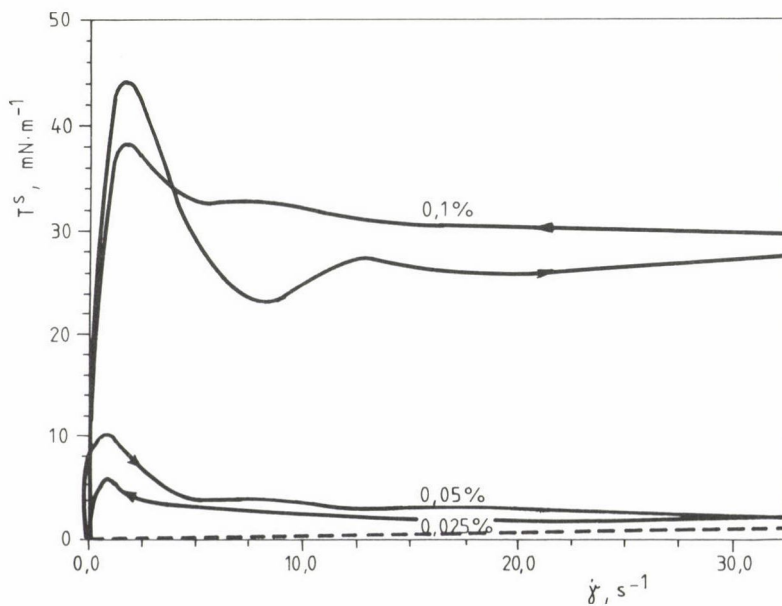
2. ábra. --- 10% paraffin-n-oktán/víz, — 10% paraffin-n-oktán-toluol (85,95% n-oktán)/víz határfelületi folyásgörbéje



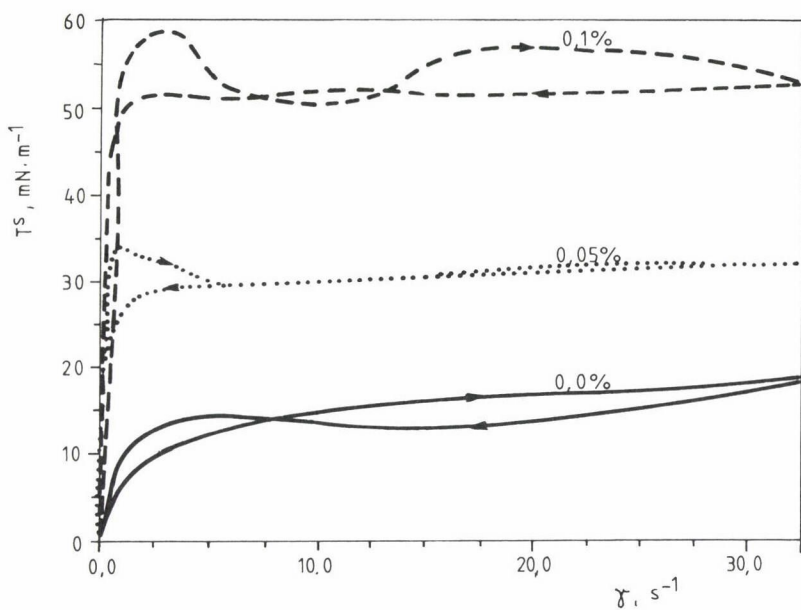
3. ábra. Különböző mennyiségű hidrofób frakciót tartalmazó n-oktán-toluol/víz rendszerek határfelületi folyásgörbéje



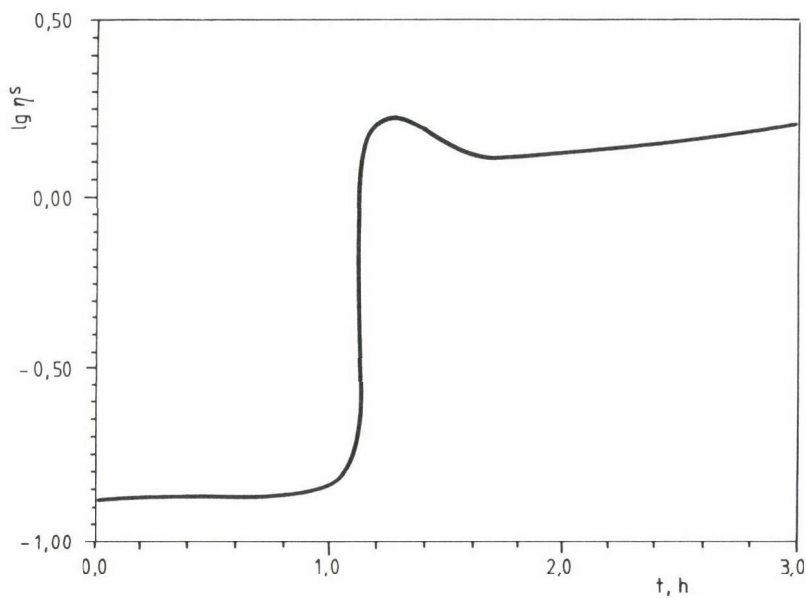
4. ábra. Dehypar-t nem tartalmazó (—) és 0,025% Dehypar-t tartalmazó (---) 10% paraffin-n-oktán-toluol/víz rendszerek határfelületi folyásgörbéje



5. ábra. Különböző mennyiségű Dehypar 583 tenzidet tartalmazó 10% paraffin-n-oktán-toluol/víz rendszerek határfelületi folyásgörbéje



6. ábra. Különböző mennyiségű Shell 11T tenzidet tartalmazó 10% paraffin-n-oktán-toluol/víz rendszerek határfelületi folyásgörbéje



7. ábra. 10% paraffint tartalmazó n-oktán-toluol/víz rendszer határfelületi viszkozitásának változása az idő függvényében, folyamatos nyírás mellett

Az Alg-556 Ap-13/B jelű természetes kiválás 1% alatti koncentráció esetén határfelületi reológiai viselkedés szempontjából az aszfalténhez hasonló viselkedést mutat. Magasabb koncentrációk esetén (3-5%) azonban a határfelületi réteg struktúrája a hidrofób szilárd résszel kezelt rendszerekéhez hasonlít. A teljes kiválás is jó v/o emulgeátornak bizonyult, melynek részletes ismertetése meghaladná e közlemény kereteit. A 3-5% természetes kiválást tartalmazó emulziók stabilak, nehezen bonthatók.

A természetes paraffinkiválásból elkülönített frakciók kölcsönhatásának tanulmányozása során vizsgáltuk az aszfalténből és hidrofób szilárd részből kialakuló határrétegek reológiai sajátságait. Úgy a határfelületi reológiai, mint az emulgeálási kísérletek azt mutatták, hogy a két frakció együtt lényegesen nagyobb hatást fejt ki, mint külön-külön.

A továbbiakban a SHELLSWIM 11T, ill. DEHYPAR 583 (Henkel) tenzideknek a határfelületi rétegre gyakorolt hatását vizsgáltuk. A 10% paraffint tartalmazó n-oktán-toluol elegybe adagolt 0,025% koncentrációjú Dehyphar 583 megszüntette a határréteg merev szerkezetét (4. ábra). A tenzid mennyiségét tovább növelve (0,05-0,1%) azonban ismét szerkezetképződést tapasztalunk (5. ábra).

A Shellswim 11T paraffinkiválást gátló inhibitort alkalmazva a kétdimenziós folyáshatár a teljesen vizsgált koncentrációtartományban jelentős növekedést mutatott (6. ábra).

A dinamikus határfelületi reológiai mérés azt mutatja, hogy a folyadék/folyadék határréteg struktúra kialakulására a paraffin alkalmazása esetén jó közelítéssel 1 óra időtartamra van szükség (7. ábra). A többi vizsgált kiválás, ill. kiválás frakció esetén a határréteg szerkezetének kialakulása általában hosszabb időtartamot vett igénybe, melynek pontos meghatározására jó eredménnyel alkalmazhatónak bizonyultak a dinamikus határfelületi reológiai vizsgálatok.

### Összefoglalás

Vizsgáltuk egy kőolajból származó paraffin kiválás frakcióinak, valamint a DEHYPAR-583 és a Shellswim 11T adalékanyagoknak a határfelületi filmek reológiai sajátságaira gyakorolt hatását. Megállapítottuk, hogy toluol-n-oktán elegy és víz határfelületén a paraffinos kiválás frakciói közül a hidrofób szilárd rész növeli a legnagyobb mértékben a határfelületi réteg reológiai jellemzőit. Ennek megfelelően a hidrofób résszel stabilis emulzió készíthető. Hasonkó körülmények között szilárd paraffinból is kialakul merev határfelületi film, de stabilis emulzió nem jön létre. A vizsgált adalékanyagokkal a határfelületi filmek reológiai sajátságai lényeges mértékben módosíthatók.

### Summary

A crude oil paraffinic deposit has been fractionated. The effect of these fractions on the rheological properties of some interfacial films has been investigated and compared with the effect of DEHYPAR 583 and Shell 111 surfactants. The rheological properties of the interfacial layer at the toluene+n-octane mixture/water interface was most considerably affected by the hydrophobic solid fraction of the paraffinic deposit. Accordingly, stable emulsions have been prepared by using the hydrophobic part as the stabilizing agent.

Mechanically stable, rigid interfacial films could also be obtained by using the rest of the solid paraffinic fractions but no emulsion formation took place, otherwise under similar conditions. The rheological characteristics of the interfacial films could be modified and controlled by the DEHYPAR and Shell additives.

### Irodalom

1. **Lakatosné Szabó J., Lakatos I.:** Kőolaj-víz rendszerek határfelületi reológiai tulajdonságai, I. Magy. Kém. Foly., 91, 385–393 (1985).
2. **J. Lakatos-Szabó, I. Lakatos,** Interfacial Rheological properties of Crude oil-water systems. Acta Chim. Hung., 121, 345–361 (1986).
3. **E. L. Neustadten, K. P. Whittingham, D. E. Graham:** Interfacial Rheological Properties of Crude Oil/Water Systems, in: D. O. Shah: Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery. Plenum Press, New York, 1981.
4. **M. Joly:** Rheological Properties of Monomolecular Films, Part I. Basic Concepts and Experimental Methods. Part II. Experimental Results, Theoretical Interpretation, Application Surface and Colloid Science Vol. 5. New York, 1972.



## KOHERENS EMULZIÓK ÉS HIDROGÉLEK VISZKOZITÁSÁNAK HŐSTABILITÁSA

ERŐS ISTVÁN, SELMECZI BÉLA

(Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem Gyógyszertechnológiai Intézet,  
H-6720 Szeged, Főtvös u. 6.)

TÖRÖK GYULA

(Richter Gedeon Vegyészeti Gyár Rt.)

A krémek (koherens emulziók) és a hidrogélek (vízoldékony polimerek vi-  
zes közegű géljei) a bőrgyógyászati terápia és a biokozmetikai célú bőrápo-  
lás korszerű vivőanyagai /1, 2/. Egyik legfontosabb jellemzőjük a viszko-  
zitás. A krémek és gélek viszkozitását — tágabb értelemben a konziszten-  
ciájukat — számos szerző tanulmányozta. Keveset vizsgált terület viszont a  
krémek viszkozitásának hőmérsékletállandósága. Különböző összetételű szén-  
hidrogén-gélek, polietilén- és polietilén-glikol rendszerek, szilikon-gélek,  
valamint viaszokból és növényi olajokból előállított ún. lipogélek viszko-  
zitásának változását kutatták eddig /3—5/. A vizsgálatok másik iránya a  
hőmérsékletállandóságon alapuló minősítési normatíva kidolgozása volt /6/.

E témának elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt komoly jelentősége  
van. A vizsgálatok elméleti fontossága a következőkben körvonalazható.  
A szerkezet kinetikai egységét a krémek esetében — a vizet különböző kötés-  
ben tartalmazó — micellák, a hidrogélek esetében pedig a szolvatált poli-  
mergombolyagok alkotják. A viszkozitás e kinetikai egységek szerkezetét tü-  
krözi vissza, ezért a viszkozitás hő hatására bekövetkező változásaiból képet  
kapunk a szerkezet átalakulásairól.

A gyakorlat szempontjából lényeges követelmény, hogy a krémek és gélek  
kedvező konzisztenciája állandó legyen abban a hőmérséklet-tartományban,  
amit a szobahőmérséklet és a bőr hőmérséklete határol /7/. Kérdés, hogy ezek  
a modern bőrgyógyászati vivőanyagok ezt a követelményt mennyire elégítik ki,  
illetve mi az oka e rendszerek jó vagy kevésbé jó hőstabilitásának.

Kísérleti munkánkban arra kerestünk választ, hogy milyen mértékben vál-  
tozik e rendszerek konzisztenciája a hőmérséklettel, milyen reológiai függ-

vényekkel tudjuk a változásokat legpontosabban jellemezni, és az összetételek fontos komponensei (pl. a polimer töménysége, az emulgeált víz mennyisége stb.) hogyan befolyásolják a hőstabilitást.

## Kísérleti rész

### Anyagok, módszerek

A vizsgálatokhoz 2 hidrogél-sorozatot, 2 hidrofil (vízzel lemosható) krémsorozatot, 1 lipofil (vízzel korlátozottan elegyedő) krémsorozatot és 1 ambifil (vízzel és olajjal egyaránt elegyedő) krémsorozatot állítottunk elő.

A reológiai vizsgálatokat Rheotest-2 rotációs viszkoziméter (gyártó: Werk Medingen) H-jelzésű mérőberendezésével végeztük. Két módszert alkalmaztunk.

1. Különböző hőmérsékleteken (298,15-305,15-313,15 és 323,15  $\pm$  1 K) felvettük a teljes viszkozitásgörbét 0,15-72,8 s<sup>-1</sup> nyírási sebesség tartományban, valamint meghatároztuk a rendszerek egyensúlyi viszkozitását a legnagyobb nyírási sebességnél. E mérési módszer alkalmazásakor mindegyik hőmérsékleten új mintát használtunk.

2. Kiválasztottunk egy közepes nyírási sebességet és folyamatosan növeltük a rendszerek hőmérsékletét, 0,5 K/perc sebességgel. A növekvő hőmérsékleteken meghatároztuk a gélek, ill. krémek viszkozitását. Ezt az értéket látszólagos viszkozitásnak tekintjük, mivel a viszkozitás jellemzően változik a nyírás sebességével és a nyírás idejével.

## Eredmények és értékelésük

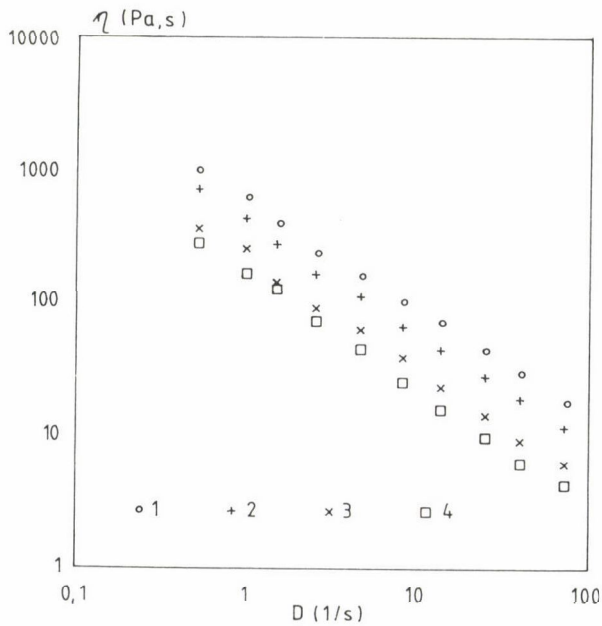
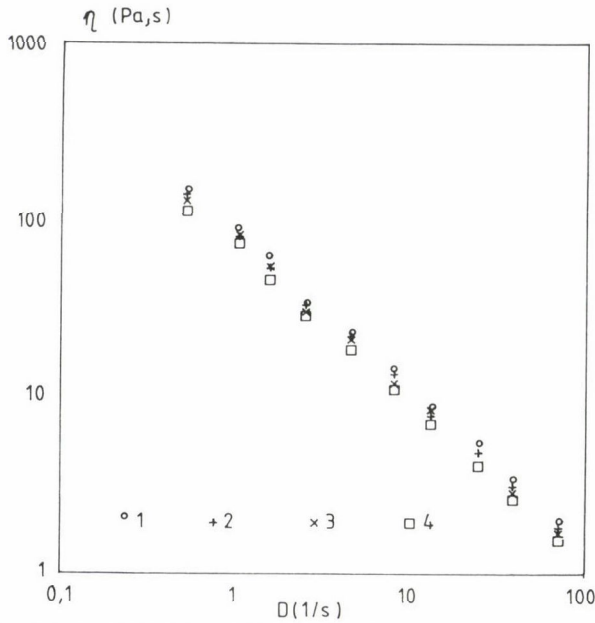
### 1. A viszkozitásgörbék változása a hőmérséklettel

A nagy volumenű kísérleti anyagból két jellemző viszkozitásgörbe-sorozatot mutatunk be, egy viszonylag jó hőstabilitással rendelkező összetétel n-D függvényeit (1. ábra) és egy kevésbé jó hőstabilitású összetétel adatait (2. ábra).

A függvények az alábbi információt nyújtják.

Mindegyik vizsgált krém és gél viszkozitás (n)-nyírási sebesség (D) összefüggése hatványfüggvénnyel írható le és ez a jelleg nem változik a hőmérséklet növelésével. A függvény linearizált alakjának iránytényezője (m) a szerkezet letörés sebességét jellemzi:

$$\log n = \log n_0' - m \log D. \quad (1)$$



# 1. táblázat

A krémek és gélek egyensúlyi viszkozitásának változása az összetétel és a hőmérséklet függvényében

Rendszer	Hőmérséklet (K)	Egyensúlyi viszkozitás (Pa.s)					
		1	2	3	4	5	6
Hostacerin PN 73 <sup>1</sup>	298,15	5,82	8,21	9,32	10,1	10,8	12,4
gél	305,15	7,89	9,10	9,10	10,0	10,5	10,2
0,5-0,8-1,0-1,2	313,15	5,09	7,80	8,97	9,7	10,5	11,3
1,5-2,0 tömeg%	323,15	5,04	6,97	8,90	9,3	10,3	9,70
Xantán <sup>2</sup> -gél	298,15	0,69	0,81	1,06	1,19	1,78	2,27
0,5-0,8-1,0-1,2	305,15	0,69	0,80	1,06	1,15	1,76	2,09
1,5-2,0 tömeg%	313,15	0,63	0,79	1,01	1,14	1,59	2,04
	323,15	0,56	0,75	0,91	1,14	1,44	1,86
Hidrofil krémek I.*	298,15	2,51	3,68	3,24			
1. Cremophor <sup>3</sup> S9 10%	305,15	2,30	3,42	3,20			
2. Cremophor <sup>3</sup> A6 10%	313,15	1,84	3,11	2,98			
3. Cremophor <sup>3</sup> A25 10%	323,15	1,09	2,10	2,17			
Hidrofil krémek II.*	298,15	1,84	1,89	1,17	0,89	0,67	
EMULGATOR HOE S <sup>4</sup>	305,15	1,62	1,82	1,03	0,75	0,49	
2,0-4,0-6,0-8,0-10,0%	313,15	1,11	1,37	0,91	0,71	0,42	
	323,15	0,63	0,70	0,62	0,54	0,40	
Ambifil krémek	2,98,15	6,27	6,32	6,67	6,83		
Víztartalom:	305,15	2,81	3,15	3,29	4,71		
45-50-55-60%	313,15	1,46	1,68	1,75	1,92		
	323,15	0,93	0,89	0,89	0,89		
Lipofil krémek	298,15	16,3	17,9	18,2	24,1	29,9	38,8
Víztartalom:	305,15	9,74	11,9	12,9	15,9	16,9	31,8
40-45-50-55%	313,15	4,71	4,79	6,27	8,21	9,73	24,1
60-70%	323,15	2,28	2,94	4,36	6,24	7,09	17,1

<sup>1</sup>Hostacerin PN 73: poliakrilsav és poliakrilamid kopolimerizátum nátriumsója (HOECHST).

<sup>2</sup>Xantán: természetes eredetű poliszacharid (JUNGBUNZLAUER).

<sup>3</sup>Cremophor emulgensek: nemionos tenzidek, zsíralkoholok etilénoxiddal alkotott vegyületei (BASF).

<sup>4</sup>Emulgator HOE S: laurinsav glicerinszter etilénoxiddal képzett vegyülete (HOECHST).

<sup>5</sup>A hidrofil krémek 70% vizet tartalmaztak.

A függvények kvantitatív értékelését segíti elő az egyensúlyi viszkozitás értékeinek áttekintése (1. táblázat). Ez a táblázat szemlélteti egyrészt a szerkezetképzésben fontos komponensek (pl. polimer tömege, emulgeátor mennyisége, emulgeált víz tömege) hatását a viszkozításra, másrészt a hőmérséklet növelésével előidézett változásokat. (Az összetétel és a hőstabilitás összefüggéseit a 3. fejezetben elemezzük.)

A hőmérséklet növelésével mennyiségi változások játszódnak le a koherens emulziók és polimer gélek szerkezetében. Az 1. táblázat adatai alapján három csoportba sorolhatók a vizsgált rendszerek:

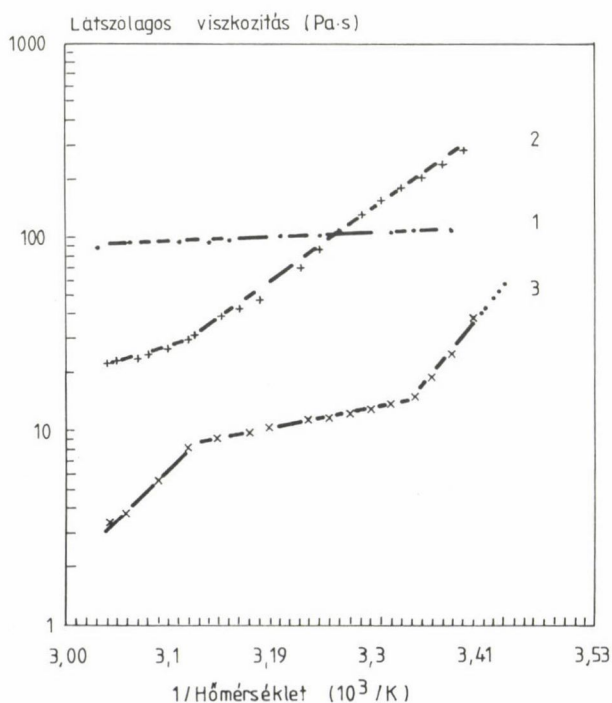
- a) stabilis rendszerek (hidrogélek),
- b) kevésbé stabilis rendszerek (hidrofil krémek),
- c) instabilis rendszerek (ambifil és lipofil krémek).

Az a) csoport viszkozitáscsökkenése elhanyagolható, alig nagyobb a módszer hibájánál. A b) csoportba sorolt emulziók viszkozitás-csökkenése -- a vizsgált intervallumban -- 40-70%-os. A c) csoport viszkozitás-csökkenése majdnem mindenütt eléri az egy nagyságrendet.

## 2. A látszólagos viszkozitás hőmérsékletfüggése

A folyamatosan növekvő hőmérsékleten végzett vizsgálataink tapasztalatai szerint a látszólagos viszkozitás-hőmérséklet függvényeknek három jellemző típusa van (3. ábra).

Az 1. típusra jellemző, hogy a viszkozitás követi az Arrhenius-féle empirikus összefüggést, így széles hőmérséklet tartományban lineáris összefügg-



3. ábra. A látszólagos viszkozitás hőmérsékletfüggésének alaptípusai

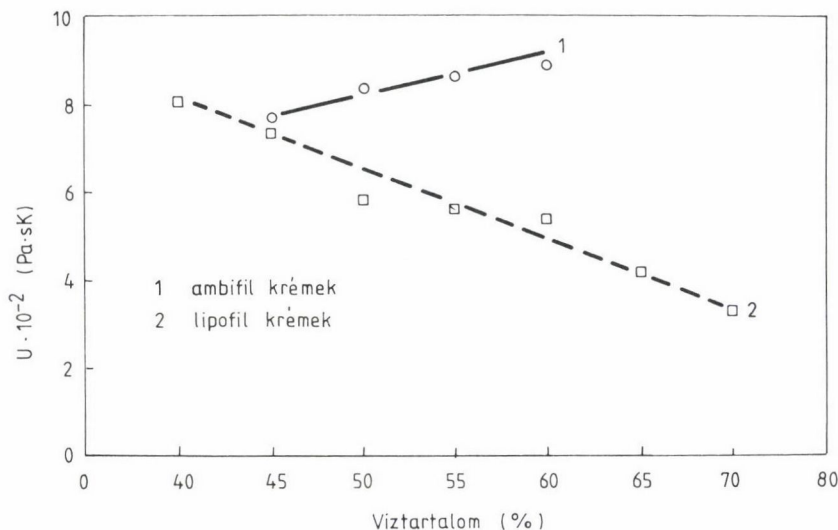
gés van a viszkozitás és a hőmérséklet között (1. görbe). Ezekben a rendszerekben állandó sebességgel megy végbe a szerkezet termikus átalakulása. Így viselkednek a nagy víztartalmú hidrogélek.

A 2. típus esetében a  $\log \eta - 1/T$  függvényen töréspont látható (2. görbe). Ebből következik, hogy a szerkezeti átalakulás más sebességgel játszódik le alacsonyabb, és más sebességgel magasabb hőmérsékleten. A hidrofil krémek csaknem minden képviselője és több lipofil krém tartozott ebbe a típusba.

A 3. típusú  $\log \eta - 1/T$  függvényen (3. görbe) több töréspont található. Ezek általában három szakaszra osztják a függvényt: az olvadás előtt, viszonylag meredek szakaszra, az olvadás tartományára és az olvadék viszkozitás-változásának szakaszára. Így viselkedett a vizsgált rendszerek közül több hidrofil krém. Meg kell jegyeznünk, hogy a 2. és 3. típus között nincs éles határ. Valószínű, hogy a 2. típusba sorolt rendszerek esetében is kiemérhető a harmadik szakasz, ha tovább folytatjuk a mérést a magasabb hőmérséklet-tartományban.

### 3. Az összetétel és a hőstabilitás összefüggése

A vizsgált rendszerek szerkezetének fontos komponensei különböző hatást gyakorolnak a hőstabilitásra.



4. ábra. A hőstabilitási állandó változása a víztartalommal



A vízdékony makromolekulák (Hostacerin, xantán) koncentrációja jelentősen befolyásolja a szerkezet koherenciáját, de nincs hatással a hőstabilitásra.

A hidrofil krémekben alkalmazott nagy HLB-értékű tenzid minősége és koncentrációja jelentősen hatással van a hőstabilitásra. A hidrofil krémek III. sorozatában kvalitatív párhuzamot lehet megállapítani az egyensúlyi viszkozitás csökkenésének mértéke és a tenzid koncentrációja között.

Az embifil és a lipofil krémek víztartalma, valamint a viszkozitás hőstabilitása között kvantitatív összefüggést találtunk. E krémek egyensúlyi viszkozitása ( $\eta_E$ ) széles hőmérséklettartományban exponenciálisan csökkent a hőmérséklet ( $T$ ) növelésével:

$$\eta_E = \eta_0 \exp(-UT). \quad (2)$$

( $\eta_0$ ) = 0 K-hoz tartozó viszkozitás,  $U$  = hőstabilitási állandó.

Lipofil krémek esetében a hőstabilitási állandó lineárisan csökkent, ambifil krémek esetében viszont lineárisan növekedett a víztartalommal:

$$U = U_0 + a V, \quad (3)$$

ahol  $a$  értéke a változás nagyságát szemlélteti. Az összefüggés szorosságát jellemző korrelációs együtthatók értéke az alábbi:

lipofil krémek:  $r = -0,976$   
ambifil krémek:  $r = 0,961$ .

### Megbeszélés

A koherens emulziók (krémek) és polimer gélek közös sajátossága a nagy víztartalom. A víz -- függetlenül a két csoport rendkívül eltérő szerkezetétől -- kétféle módon kötődik a koherens vázhoz mindkét rendszerben: energetikailag és csupán sztérikusan bezárva /8/. Feltételezésünk szerint a jó hőstabilitású rendszerek szerkezeti jellemzője az, hogy a víz jelentősen része energetikailag (pl. hidrogénkötéssel) kapcsolódik a vázhoz; a rosszabb hőstabilitás oka pedig az, hogy a víz nagyobb részét csupán sztérikusan zárja be a váz. E feltételezés közvetett bizonyítékai a reológiai mérések eredményei.

A hidrogélek -- ahol a víz jelentősen része hidrátburok formájában veszi körül a makromolekulákat -- kiváló hőstabilitással rendelkeznek. A hid-

rofil krémek vázát lamelláris micellákból képződött szerkezet alkotja, a víz jelentékeny része a micellákon belül van, bár ún. szabad víz is található a micellák között /9/. E rendszerek átmenetet képeznek a kiváló hőstabilitású hidrogélek és a lipofil krémek között, ez utóbbi csoport viszkozitása nagymértékben csökken a hőmérséklet emelésével. A lipofil krémek tartalmazzák feltehetően a legkevesebb energetikailag kötött vizet, mert a víz az összefüggő zsírfázisban emulgeált cseppek formájában van jelen. Így érthető, hogy itt tapasztaltuk a legnagyobb mértékű viszkozitáscsökkenést.

### Összefoglalás

Számos hidrogél, hidrofil, lipofil és ambifil krém konzisztenciájának hőstabilitását tanulmányoztuk. Meghatároztuk a viszkozitás változását széles nyírási sebesség tartományban és a rendszerek egyensúlyi viszkozitását különböző hőmérsékleten. Megállapítottuk, hogy a lipofil és ambifil krémek egyensúlyi viszkozitása exponenciálisan csökkent a hőmérséklet növelésével. A 293–333 K tartományban meghatározott viszkozitás-hőmérséklet függvényeknek három különböző típusa van. Az  $\eta$ -T függvények állandója (az ún. hőstabilitási állandó) és az emulgeált víztartalom között lineáris összefüggést találtunk a lipofil és ambifil krémek esetében.

### Summary

Thermal stability of consistency of several hydrogels, hydrophilic-, lipophilic- and ambiphilic creams have been studied. Change in viscosity in wide range of shearing rate and equilibrium viscosity of the systems have been investigated at different temperatures. It has been found, that equilibrium viscosity of both lipophilic- and ambiphilic creams decreased exponentially along with the increase of temperature. Three different types of viscosity-temperature functions were found in the range of 293–333 K. in case of lipophilic- and ambiphilic creams, a linear correlation was found between constants of  $\eta$ -T functions (so-called thermal stability constants) and amount of water emulsified.

A munka az "Új gyógyszerkészítmények előállítása, optimális hatású, stabil gyógyszerkészítmények kialakítása" c. ETT téma keretében a Népjóléti Minisztérium támogatásával készült.

### Irodalom

1. Barry, B. W.: Dermatological Formulation. Percutaneous Absorption. Marcel Dekken Inc., New York, London, 1983.
2. Rácz I., Selmeczi B.: Gyógyszertechológia. Medicina, Budapest, 1991.
3. Schulte, K. E., Kassem, M. A.: Pharm. Acta Helv. 38, 82, 162, 358 (1963); 39, 383 (1964).
4. Kirjunin, J. H., Zaslavszkaja, R. G., Kozlova, H. G., Gluzmán, M. H.: Farmacija (Moszkva), 24 (2), 24 (1975).
5. Erős I., Kedvessy, G.: Pharm. Ind. 47, 777 (1985).
6. Keymer, R., Gstirner, F.: Pharm. Ind. 30, 492 (1968).
7. Czetsch, H. V.: Parfüm. Kosmet. 42, 209 (1961).
8. Hüttenrauch, R., Schmeiss, U.: Pharmazie 26, 38 (1971).
9. Eccleston, G. M.: Pharma Intern. 7, 63 (1986).

## ÖSSZETETT EMULZIÓK — PROGRAMOZHATÓ TERÁPIÁS HATÓANYAGLEADÓ RENDSZEREK

ERŐS ISTVÁN, CSÓKA ILDIKÓ

(Szent-Györgyi Albert Orvostudományi Egyetem Gyógyszertechnológiai Intézet,  
Szeged, Eötvös u. 6.)

BALÁZS JÁNOS

(József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszék, Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

NAGY TAMÁS

(RHONE Poulenc)

Az összetett emulziók kutatása a 80-as évek elejétől prosperitását éli. Három kutatócsoport /1–3/ alapvető vizsgálatai tisztázták az összetett emulziók képződését befolyásoló tényezőket, e rendszerek jellemző tulajdonságait, állandóságát és alkalmazását. A gyógyszeres terápiában ígérnek új lehetőséget az összetett emulziók mint irányítható, programozható sebességű hatóanyagleadó rendszerek /4/.

A programozott hatóanyagleadó rendszerek lényege az, hogy a készítmény a farmakont szabályozott sebességgel, meghatározott idő alatt juttatja az élő szervezetbe. Így a hatás helyén, a receptoron, ill. annak környezetében optimális koncentrációban és megfelelő ideig van jelen a hatóanyag /5/. A hatóanyagleadás megfelelő sebessége képezi a terápiás hatás előfeltételét.

Az összetett emulziók közül elsősorban a v/o/v típusú rendszerek használhatók fel a gyógyszeres terápiában /4/. Az emulziók belső vízfázisában elhelyezett hatóanyag molekula diffúziójának befolyásolására a következő lehetőségek kínálóznak: 1. a belső víz viszkozitásának változtatása, 2. az olajfilm permeabilitásának módosítása, 3. a külső víz viszkozitásának változtatása.

Számos kutatási eredmény /1–3, 6–12/ bizonyítja, hogy a fenti tényezők határozzák meg az összetett emulziók állandóságát is. Ezért az állandóság tanulmányozása és a belső vízben alkalmazott hatóanyagok felszabadulásának kutatása egymástól elválaszthatatlan. E két tényező kölcsönös kapcsolatának más aspektusára is rá kell mutatnunk. Nyilvánvaló, hogy csak stabilis v/o/v

emulziók jöhetnek számításba terápiás rendszer céljára. A stabilitás ez ideig még közel sem tekinthető teljesen megoldottnak. Egyrészt az összetett jelleg csökkenésével kell számolnunk eltartás során, másrészt az eloszlás állandósága sem biztosított. Számos összetett emulzió kisebb-nagyobb mértékben fölződik tárolás alatt /11—12/.

Korábbi vizsgálatainkban rámutattunk arra, hogy az összetett emulziók döntő többségében e két folyamat — a v/o/v emulzió átalakulása o/v emulzióvá, valamint az összetett olajcseppek és a külső víz fokozatos elkülönülése — egymás mellett és egymástól függetlenül megy végbe /13/.

Kutatásaink célja olyan összetett emulziók (v/o/v rendszerek) tervezése volt, amelyek legalább 90%-ban összetett cseppeket tartalmaznak, az összetett jelleg hosszú időn át stabilis és az emulziók eloszlásának állandósága is hosszabb időn át biztosított.

### Kísérleti rész

Az emulziókat gyógyszerkönyvi (Ph. Hg. VII. /14/-nek megfelelő tisztaságú) komponensekből és főként gyógyászati célra forgalmazott segédanyagokból állítottuk elő. Felhasznált anyagaink a következők voltak: folyékony paraffin (Paraffinum liquidum, Ph.Hg. VII.), fehér zselatin (Gelatina alba, Ph.Hg. VII.), hidrofил kolloid szilícium-dioxid (Acidum silicicum colloidalе hydrophilum, Ph.Hg. VII.), hidroxietil-cellulóz (Hydroxyaethylcellulosum Ph.Hg. VII.), poliszorbát 80 (Polysorbatum 80 Ph.Hg. VII.), efedrinium-klorid (Ephedrinium chloratum Ph.Hg. VII.), Span 20, 80 (Atlas), Imwitor 780 K (Hülls), IVEGÉL (ÉMV).

A készítményeket az általánosan használt kétlépcsős módszerrel állítottuk elő. Az első lépcsőben elkészítettük a v/o emulziókat, melyek folyékony paraffinból, Span 20-ból, Span 80-ból vagy Imwitor 780 K márkanevű emulgensből és desztillált vízből álltak. A víz tartalmazta az oldott hatóanyagot (efedrinium-klorid), amely egyben az összetett jelleg kvantitatív mérésére szolgáló indikátor-vegyület is volt. A belső vízben diszpergáltuk esetenként a gélesítő zselatint, valamint a viszkozitást növelő adalékokat, a hidroxietil-cellulózt (továbbiakban: HEC) vagy a kolloid szilícium-dioxidot (továbbiakban Aerosil). Az olajban diszpergáltuk az olaj viszkozitását növelő IVEGÉL-t. Ezt a v/o emulziót diszpergáltuk gondos, de rövid ideig tartó keveréssel a poliszorbát 80-at tartalmazó desztillált vízben. Ez a víz is tartalmazott viszkozitást növelő adalékot: HEC-et vagy Aerosilt. Az összetett emulziók mennyiségét és az összetett jelleg állandóságát klorid-szelektív



membrán elektróddal és precíziós pH-mérővel határoztuk meg oly módon, hogy kalibrációs egyenes alapján megállapítottuk a külső vízben található klorid mennyiségét és ezt viszonyítottuk a belső vízben feloldott klorid mennyiségéhez. A méréseket közvetlenül az előállítás után és 1-72 órás intervallumban, szobahőmérsékleten végeztük.

Az emulziók reológiai jellegét a folyásgörbék felvételével, Rheotest 2 rotációs viszkoziméterrel határoztuk meg. A méréseket az S2, ill. H-jelzésű koaxiális hengeres mérőberendezésekkel végeztük,  $298,1 \pm 0,5$  K-on.

Az eloszlás állandóságát a spontán elkülönülés alapján, ill. centrifugális erőterben tanulmányoztuk. Az előállítás után közvetlenül  $25,0 \text{ cm}^3$  emulziót csiszolt dugós mérőhengerbe öntöttünk, és kezdetben óránként, majd naponként leolvastuk az elkülönült víz térfogatát. A centrifugálást Janetzki K 23 centrifugával 3000/perc fordulatszámmal 1 óráig végeztük.

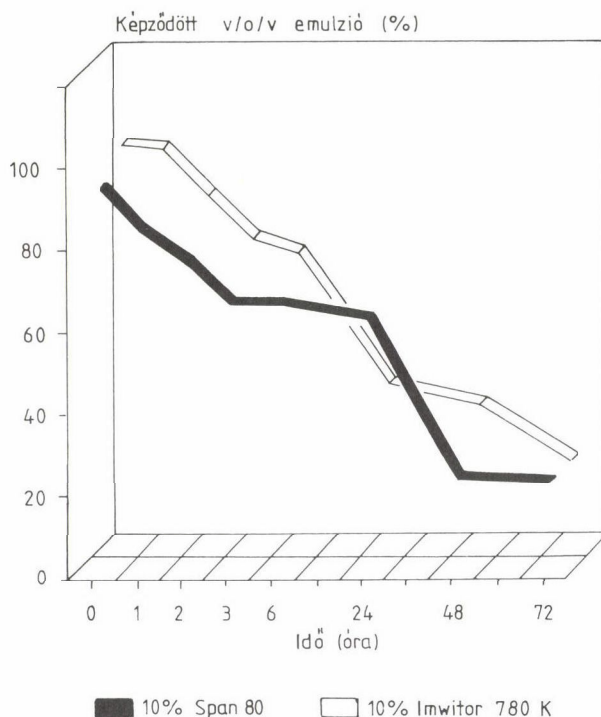
### Eredmények és értékelésük

#### A képződést befolyásoló tényezők és az összetett jelleg állandósága

Előkísérleteink során megállapítottuk, hogy a kis HLB-értékű tenzidek közül a Span 20, Span 80 és az Imwitor 780 K márkanevű emulgensek voltak a legalkalmasabbak v/o/v emulziók előállítására. A Span 80 és az Imwitor 780 K már 10% töménységben (10 g emulgens 100 g v/o emulzióban) 90% feletti összetett emulzió képződést eredményezett. Ezek az összetett emulziók nem voltak állandók, 72 óra alatt az összetett jelleg számottevően csökkent, sőt meg is szűnt (1. ábra).

Az összefoglaló táblázat (1. táblázat) adatai szerint a jó hatásfokú képződést eredményező tenzid koncentrációjának növelésével nem nőtt szignifikánsan a képződött összetett emulzió mennyisége. Az összetett jelleg a 72 órás vizsgálati periódusban jelentékenyen csökkent, és csak néhány olyan emulzió volt a vizsgált összetételek között, amelynek összetett jellege nem szűnt meg 72 óra alatt. A v/o emulzió mennyisége és az összetett emulzió állandósága közötti kapcsolatot elemezve megállapíthatjuk, hogy a hígabb, kevesebb v/o emulziót tartalmazó összetett rendszerek stabilisabbnak bizonyultak, de ezek sem voltak állandók hosszabb időn át.

Az állandóság fokozására az alábbi megoldásokat alkalmaztuk: 1. a belső víz gélesítése zselatinnal, 2. a belső víz viszkozitásának növelése HEC-vel vagy Aerosillal, 3. az olajfilm viszkozitásának növelése IVE-Géllel, 4. a külső víz viszkozitásának növelése (HEC, Aerosil).



1. ábra. Az összetett emulziók mennyiségének csökkenése az idő függvényében

A 2. táblázat adatai azt bizonyítják, hogy a zselatin — a belső víz gélesítésén keresztül — eredményesen stabilizálta az összetett jelleget.

Legjobb gyakorlati megoldásnak az Aerosil és IVEGÉL együttes alkalmazása bizonyult. Igaz, hogy a keletkezett összetett emulzió mennyisége nem haladta meg a 70%-ot, viszont 72 óra után sem következett be számottevő változás az összetett jellegben.

#### Az eloszlás állandóságának vizsgálata

Az állandóság fontos eleme az eloszlás stabilitása. Előkísérleteink tapasztalatai szerint rendkívül hamar jelentkezett a fölöződés a vizsgált összes emulziókban. Emulzióink — függetlenül az 1. emulgens töménységétől és a v/o emulzió mennyiségétől — fokozatosan szétváltak. A szétválás makroszkopikus jegyei 48-72 óra után jelentkeztek. Egy jellemző elkülönülési függvényt mutatunk be a 2. ábrán.



### 1. táblázat

Az I. emulgens koncentrációjának és a v/o emulzió arányának hatása az összetett emulziók képződésére és állandóságára

v/o — külső emulzió víz (tömeg%)	Az összetett emulzió mennyisége (%)			
	1.	2.	3.	4.
Emulgens: 10% Span 80				
60—40	92,0	55,0	0	0
55—45	93,5	61,4	47,8	0
50—50	93,6	75,2	50,8	0
45—55	93,8	64,8	64,5	20,0
40—60	96,6	82,9	61,7	10,7
Emulgens: 12% Span 80				
60—40	87,8	65,3	0	0
55—45	86,5	66,1	30,4	10,5
50—50	84,5	72,5	72,4	10,9
45—55	82,4	80,8	75,5	38,4
40—60	88,5	85,5	82,9	77,4
Emulgens: 15% Span 80				
60—40	83,9	62,7	0	0
55—45	86,5	65,3	51,4	0
50—60	79,5	70,3	51,4	0
45—55	87,5	76,3	38,4	0
40—60	90,8	81,2	61,3	0
Emulgens: 20% Span 80				
60—40	93,4	85,1	57,4	0
55—45	93,6	87,5	55,9	0
50—50	95,3	89,5	50,3	0
45—55	95,3	91,4	77,0	60,1
40—60	95,6	95,2	90,0	0

1. A készítés után mért értékek, 2. 1 óra múlva mért értékek,  
3. 24 óra múlva mért értékek, 4. 72 óra múlva mért értékek.

A spontán elkülönülés sebességét a Lederer-egyenlet /16/ alapján határoztuk meg. A 3. táblázat adatai (1 hónapos vizsgálat eredményeiből számított adatok) azt mutatják, hogy minden emulzió, amely nem tartalmazott különleges stabilizáló adalékot — szétvált. A szétválás sebessége csökkenthető az I. emulgens töménységének növelésével, ill. a v/o emulzió mennyiségének növelésével.

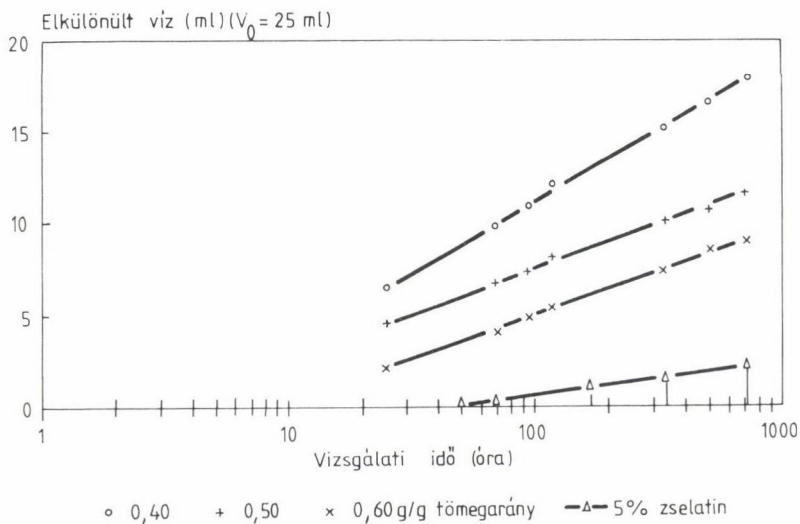
A belső víz gélésítése és a külső víz viszkozitásának növelése eredményesen csökkentette a szétválás sebességét (1. 4. táblázat adatai).

## 2. táblázat

A belső vízfázis gélesítésének hatása az összetett emulziók képződésére és állandóságára

Zselatin (tömeg%)	Az összetett emulzió mennyisége (%)			
	1.	2.	3.	4.
Emulgens: 20% Span 20, v/o emulzió: 40 g/100 g				
0	42,0	0	0	0
3	75,5	54,3	0	0
4	78,5	55,3	0	0
5	83,3	65,1	0	0
6	82,5	66,2	0	0
Emulgens: 20% Span 80, v/o emulzió: 40 g/100 g				
0	93,4	85,1	57,4	0
3	90,0	84,9	82,3	76,4
4	89,8	86,6	83,5	80,3
5	91,0	86,6	85,0	84,1
6	88,9	88,5	86,7	86,9
Emulgens: 20% Imwitor 780 K, v/o emulzió: 40 g/100 g				
0	48,2	42,8	40,0	0
3	98,2	94,3	91,5	87,4
4	97,5	94,3	91,5	90,3
5	98,4	95,1	92,0	92,4
6	98,8	97,2	91,2	91,8

1. A készítés után mért értékek, 2. 1 óra múlva mért értékek,  
3. 24 óra múlva mért értékek, 4. 72 óra múlva mért értékek.



2. ábra. Az elkülönülés sebessége különböző módon stabilizált összetett emulziókban

### 3. táblázat

Lederer-egyenlet alapján számított szétválási sebesség ( $\text{cm}^3/\text{óra}$ ) változása az összetétel (emulgens-tartalom, zselatin-tartalom, v/o emulzió mennyisége) függvényében

Összetétel Span 80 v/o emulzió (g/g)	Zselatin nélküli emulziók szétválási sebessége (v. $10^{-4}$ )					5% zselatin-tartalmú emulziók szétválási sebessége (v. $10^{-4}$ )				
	10%	12%	15%	18%	20%	10%	12%	15%	18%	20%
0,40	2,05	2,01	2,03	2,01	1,88	1,19	1,23	0,48	0,87	0,76
0,45	1,99	1,82	1,88	1,83	1,68	1,08	1,08	1,14	1,15	1,76
0,50	1,97	1,85	1,82	1,62	1,62	1,08	1,08	0,91	0,26	0,53
0,55	1,76	1,78	1,75	1,53	1,57	0,20	0,91	0,22	0,20	0,20
0,60	1,82	1,60	1,60	1,45	1,53	0,20	0,15	0	0	0

### 4. táblázat

Különleges stabilizáló-szereket tartalmazó összetett emulziók  
szétválási sebessége ( $\text{cm}^3/\text{óra}$ )

Zselatin- tartalom (tömeg%)	Szétválási sebesség (v. $10^{-4}$ )		
	2,5%	3,0%	3,5%
HEC tartalomnál			
Emulgens: 20% Span 80, v/o emulzió mennyisége: 40 g/100 g			
0	0,42	0,39	0,34
1	0,41	0,49	0,48
5	0,36	0	0

Az olajfilm gélesítése, ill. a külső és belső víz viszkozitásának növe-  
lése tökéletesen stabilizálta a rendszert. Az IVEGÉL-t tartalmazó összetéte-  
lekben elkülönülést még három hónap után sem tapasztaltunk. Ezeket a rend-  
szereket centrifugáltuk és azt találtuk, hogy rendkívül csekély mértékű el-  
különülés következett be a nagy fordulatszámú centrifugálás hatására. Tehát  
az eloszlás állandósága kielégítő volt ezekben a rendszerekben.

### Összefoglalás

Szabályozott hatóanyagleadású terápiás rendszereket szándékoztunk előállítani. Erre a célra  
ideálisnak találtuk a v/o/v típusú összetett emulziókat. Kísérleti munkánkban az összetett  
emulziók stabilitásának két összetevőjét, az összetett jelleg állandóságát és az eloszlás ál-  
landóságát tanulmányoztuk. Megvizsgáltuk, hogy az összetétel fontos komponensei — az 1. emul-

gens mennyisége, a v/o emulzió aránya — hogyan befolyásolják az állandóságot. A rendszerek stabilitását a belső vízfázis gélesítésével, az olajfilm viszkozitásának növelésével és a külső vízfázis viszkozitásának emelésével próbáltuk biztosítani. Legeredményesebb stabilizáló hatást akkor értünk el, ha a fenti tényezőket együttesen alkalmaztuk. Összefüggést találtunk az emulziók reológiai jellege és az eloszlási állandóság között.

### Summary

Controlled drug delivery systems were to be produced in the present study. Multiple phase emulsions of w/o/w type were found optimal to this aim. Two component inducing the stability of multiple phase emulsions, that is distribution and multiple phase character, have been studied. Stability of these systems was attempted to maintain with gelification of internal water phase, increase of viscosity of oil-film and that of the external water phase. The most successful stabilizing effect was attained, if the above factors were simultaneously applied. Correlation has been found between the rheological character and the distribution stability of emulsion studied.

A munka az "Új gyógyszerkészítmények előállítás, optimális hatású, stabil gyógyszerkészítmények kialakítása" c. ETT téma keretében, a Népjóléti Minisztérium támogatásával készült.

### Irodalom

1. Matsumoto, S.: W/O/W-Type Multiple Emulsions. In: Nonionic Surfactant. Physical Chemistry. Ed.: M. J. Schick. 1974. p. 549—599.
2. Magdassi, S., Frenkel, M., Garti, N.: Drug. Dev. Ind. Pharm., 11, 791 (1985).
3. Florence, A. T., Whitehill, D.: Stability and Stabilization of Water-in-Oil-in-Water Multiple Emulsion. In: Macro- and Microemulsion: Theory and Applications. Ed.: D. O. Shah. Amer. Chem. Soc., 1985. p. 359—380.
4. Florence, A. T., Osotosho, J. A., Whateley, T. L.: Multiple W/O/W Emulsions as a Drug Vehicles. In: Controlled Release of Drugs: Polymers and Aggregate Systems. Ed.: M. Roshoff. WCH Publishers Inc., 1989. p. 163—184.
5. Rácz I., Selmeczi B.: Gyógyszertechnológia. Medicina Könyvkiadó, Budapest, 1991. 260—309.
6. Matsumoto, S., Kita, Y., Jonezava, D.: J. Colloid. Interface Sci. 57, 535 (1976).
7. Garti, N., Frenkel, M., Schwartz, R.: J. Disper. Sci. Techn. 4, 237 (1983).
8. Florence, A. T., Whitehill, D.: Int. J. Pharm. 16, 277 (1982).
9. Garti, N., Magdassi, S., Whitehill, D.: J. Colloid. Interface Sci. 104, 587 (1985).
10. Matsumoto, S., Inoue, T., Kohda, M., Ikura, K.: J. Colloid. Interface Sci. 77, 555 (1980).
11. Attwood, D., Florence, A. T.: Surfactant Systems. Their Chemistry, Pharmacy and Biology. Chapman and Hall, London, New York, 1983. p. 509—519.
12. Myers, D.: Surfactants Science and Technology. WCH Publishers Inc., 1988. p. 245—253.
13. Csóka I., Erős I., Balázs J.: Összetett (v/o/v) emulziók stabilitása. VII. Gyógyszerkutatósi Konferencia, Debrecen, 1990.
14. Pharmacopoea Hungarica Ed. VII. Medicina Könyvkiadó, Budapest, 1986.
15. Matsumoto, S., Ueda, Y., Yonezava, D.: Agric. Biol. Chem. 42, 739 (1978).
16. Buzágh A.: Kolloidika. Egyetemi Nyomda, Budapest, 1948. II/1. köt. p. 292—295.
17. Matsumoto, S., Khoda, S.: Rheological Properties of W/O/W-Type Multiple-Phase Systems. Academic Press, New York, London, 1979. p. 437—452.
18. Florence, A. T., Whitehill, D.: J. Pharm. Pharmacol. 34, 687 (1982).

## A PARAFFINKIVÁLÁS KOMPONENSEINEK HATÁSA A NYERSOLAJ EMULZIÓK STABILITÁSÁRA

PUSKÁS SÁNDOR\*, MÜLLER JÓZSEF\*, BALÁZS JÁNOS, REGDON IBOLYA,  
PATZKÓ ÁGNES, DÉKÁNY IMRE

(JATE Kolloidkémiai Tanszék, 6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.

\*MOL RT, 6701 Szeged, Pf. 37.)

### Bevezetés

A paraffinbázisú nyersolajok termelése, gáztalanítása, víz- és szilárd-anyag-mentesítése, vezetéki szállítása során jellemző összetételükből és kolloid szerkezetükből adódóan egy sor nehézség adódhat. A problémák fő forrása az, hogy ezek a nyersolajok többek között jelentős mennyiségű természetes felületaktív anyagot (aszfaltént, gyantákat), nagy relatív moláris tömegű, önállóan szilárd halmazállapotú paraffinokat tartalmaznak, melyek a külső tényezőktől függően a kolloid állapot változatos formáiban lehetnek jelen. Ennek következtében széles intervallumban változnak a nyersolajok reológiai sajátságai, gázabszorpciós és vízemulgeáló sajátságai.

A nyersolajok nagy nyomáson és magas hőmérsékleten -- a tárolóréteg körülményei között -- micelláris oldatnak tekinthetők /1-5/. A szénhidrogén tárolókban a nyersolaj könnyű komponensei és a rendszerint szuperkritikus állapotban lévő gázok a nagy moláris tömegű, "szilárd" paraffinok jó oldószerei, de a felületaktív jellegű aszfalténekből és gyantákból inverz-micellák képződnek. Ez a micelláris egyensúly a mélyen fekvő tárolókban geológiai idők alatt alakult ki. A nyersolajtermelés megindításakor azonban a kútcsatorna irányába csökkenő nyomás és hőmérséklet következtében a szuperkritikus állapotú frakció oldó hatása hirtelen csökken. Ennek következtében már a tárolóközvetben is kiválhatnak a nyersolajokban eredendően oldott állapotban lévő aszfalténekből, gyanták és szilárd paraffinok. Ez a kiválás folytatódik a termelőcső falán, kis áramlási sebességű helyeken, a fúvóka előtt és után, a felszíni berendezésekben az olaj áramlásának útjában lévő szilárd felületeken stb., amelynek rendszeres eltávolítása lényeges mértékben megnöveli a termelés költségeit.



A nyersolajokban, ill. az azokból történő szerves szilárdanyag-kiválás jellemző példa a folyadék--szilárd egyensúlyra, amely az oldatok termodinamikájának alapelveivel magyarázható /6—7/.

Ha a kiválás a nyomás- és a hőmérsékletcsökkenés vagy rétegvízzel való keveredés következménye, akkor a paraffinok a rendszerint jelen lévő gyantákkal és aszfalténnel együtt aggregálódnak, ill. válhatnak ki szilárd felületeken. Ez a kiválás, ill. kirakódás döntően reverzibilis jellegű.

Mivel a gyanták és paraffinok oldékonysága nő, az aszfalténé pedig csökken a hőmérséklet növelésével, magasabb hőmérsékletű helyeken (hőcserélőkben, desztilláló tornyokban) csak az aszfaltén rakódik le. Hasonló a helyzet, ha a viszkozitás-csökkentés érdekében gázolint adagolnak a strukturált paraffinbázisú nyersolajokhoz, mivel a gázolin a gyantákat és paraffinokat oldja, az aszfalténnek ugyanakkor kicsapószerere. A nyersolajokban, ill. az azokból szilárd felületeken történő szerves szilárdanyag-kiválás mechanizmusával, befolyásolási lehetőségeivel számos publikáció foglalkozik /8—14/. Részletesen tárgyalják az aszfaltének és gyanták, ill. a nagy relatív moláris tömegű szilárd paraffin-szénhidrogének relatív mennyisége és kolloidszerkezete, valamint a nyersolajok reológiai sajátságai és emulgeálóképessége közötti összefüggést /15—17/, ill. közvetlenül a nyersolajtermelésre gyakorolt hatását /18—19/.

A szakirodalomban közölt eredmények rendszerint egy konkrét nyersolajra, ill. termelési körülményre vonatkoznak, melyekből nem lehet általánosítható, ill. konkrétan az algyői mező termelvényeire is egyértelműen érvényes következtetéseket levonni.

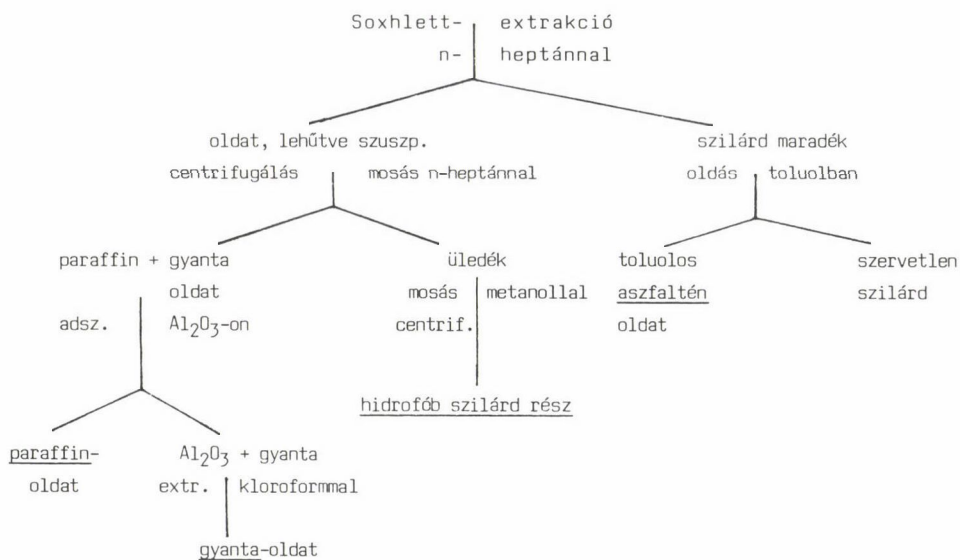
Ezért vizsgáltuk néhány jellemző algyői paraffinos nyersolajból a termelőcső falán kivált anyag frakcionálhatóságát, ill. ezen jellemző frakcióknak a víz/gázolaj emulziók stabilitására és reológiai sajátságaira kifejtett hatását.

### Kísérleti anyagok és módszerek

Az alábbi olajkutak termelőcsövében kivált szerves szilárdanyag frakcionálását, ill. a frakciók vizsgálatát végeztük el: Alg-556, Ap-13/B, Alg 805, CsD-2, Alg 631 Ti-1.

A frakcionáláshoz Reanal gyártmányú, a.l.t. minőségű oldószereket (toluol, n-heptán, kloroform és metanol), ill. adszorbenst ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  Brockmann-II, semleges) használtunk. A modell emulziók olajfázisa technikai minőségű gázolaj volt.





1. ábra. A paraffinkiválás frakcionálása

Az emulziókat Universal Laboratory Aid-309 típusú lengyel homogenizátorral 100-as sebességfokozattal 10 percig tartó keveréssel készítettük. Minden esetben állandó keverés közben a kiválás-frakció gázolajos oldatához adagoltuk a vízfázist. Az emulziókat osztott mérőhengerekbe töltve, megfigyeltük a fázisok szeparálódását különböző tárolási idők után.

Az emulziók reológiai sajátságait RHEOTEST-II rotációs viszkoziméterrel, a határfelületi reológiai sajátságokat pedig HAAKE-ROTOVISCO RV-20 CV-100 viszkoziméterrel határoztuk meg  $298 \pm 1$  K hőmérsékleten.

A kiválások frakcionálását az 1. ábrának megfelelően végeztük.

### Kísérleti eredmények és értékelésük

Az Alg 631 Ti-1, az Alg 805 CsD-2 és az Alg 556-Ap 13/B jelű olajkutat termelőcsővében kivált szilárd szerves anyag frakcióösszetételét az 1. táblázatban foglaltuk össze.

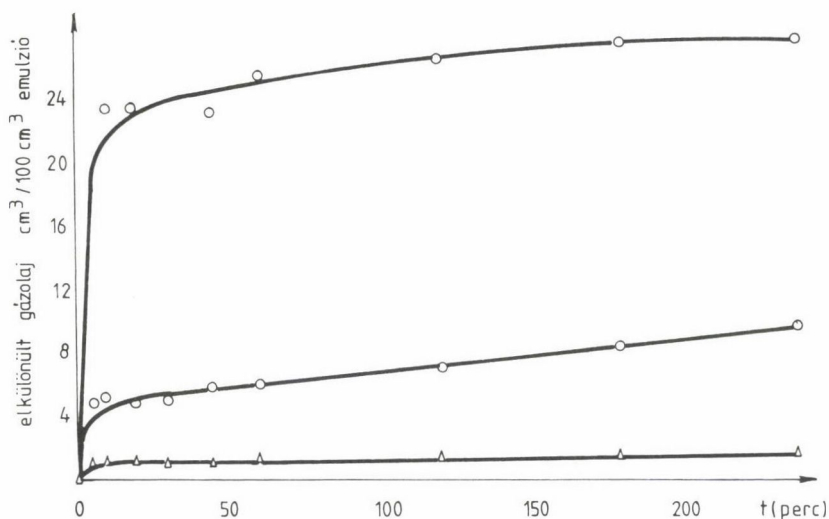
A termelőcsőben kivált szerves szilárd anyag a felsőpannon rétegből, viszonylag kis mélységből termelő Alg-634 kút esetén szappanpehely-szerű, szürkésfehér színű, döntően paraffin-szénhidrogénekből áll. A nagyobb mélységből származó minták nagyobb aszfaltén- és gyantatartalmuk következtében

# 1. táblázat

A paraffinos kiválások összetétele

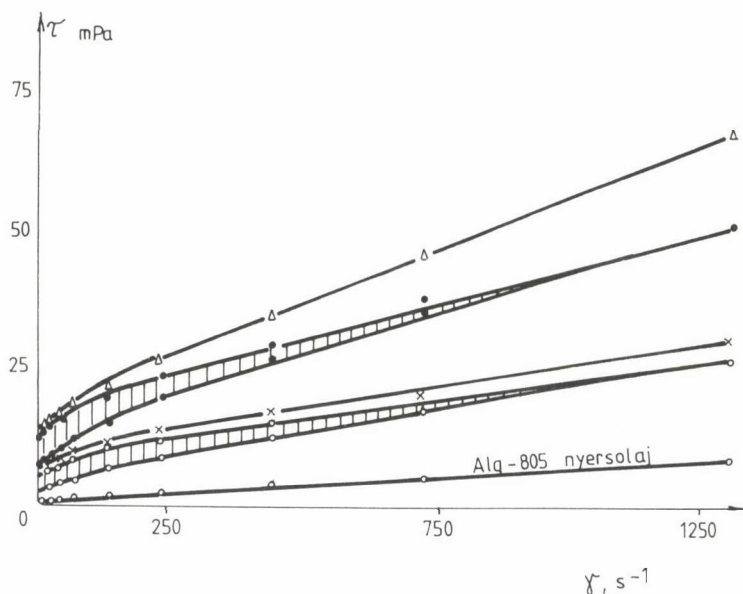
Lelőhely	Aszfaltén	Maltén (gyanta)	Paraffin	Hidrofób szilárd rész	Szervetlen szilárd
g frakció/100 g kiválás					
Alg-634 Ti-1	0,05	0,3	42,1	53,9	0,1
Alg-805 CsD-2	1,3	3,7	49,5	45,2	0,3
Alg-556 Ap-13/B	3,7	7,9	63,5	24,6	0,3

egyre sötétebb színűek, szilárdságuk is fokozódik. Mindegyik vizsgált minta jelentős mennyiségű, szobahőmérsékletű n-heptánban nem oldódó, döntően nagy relatív moláris tömegű, szilárd paraffint -- hidrofób szilárd részt -- is tartalmaz. A hidrofób rész relatív mennyisége meglepő módon az aszfaltén-, ill. a maltén-tartalommal ellentétes irányban változik.



2. ábra. Az Alg-805 kútból származó paraffinos kiválás hatása víz—gázolaj emulziók stabilizálására.

o — 0,5; ■ — 1,0; Δ — 2,0 g paraffinkiválás/100 cm<sup>3</sup> emulzió. Fázisarány: 1:1.  
Emulgeálási és vizsgálati hőmérséklet: 298 ± 1 K



3. ábra. Az Alg-805 nyersolajhoz adagolt paraffinkiválás hatása az 1:1 fázisarányú víz-nyersolaj emulziók reológiai sajátosságaira.

o — 0,5; x — 0,75; ● — 1,0; Δ — 1,5 g paraffinkiválás/100 g emulzió.

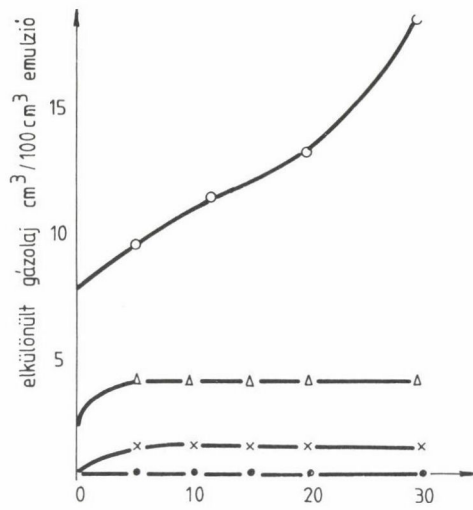
Emulgeálási és mérési hőmérséklet:  $298 \pm 1$  K

A kiválások minősítése szempontjából döntő jelentőségű a v/o típusú emulziók stabilizációs vizsgálata. A teljes paraffinos kiválás már viszonylag kis mennyiségben adagolva is képes víz--gázolaj invert emulziók stabilizálására, amelyre a 2. ábrán bemutatott szeparációs vizsgálat utal. Feltehetően a paraffinkiválásban lévő felületaktív komponensek (aszfaltének és gyanták) v/o határfelületi stabilizáló hatásának érvényesülését láthatjuk. Ezért szükséges a továbbiakban az egyes alkotórészek stabilizáló hatásának elemzése is.

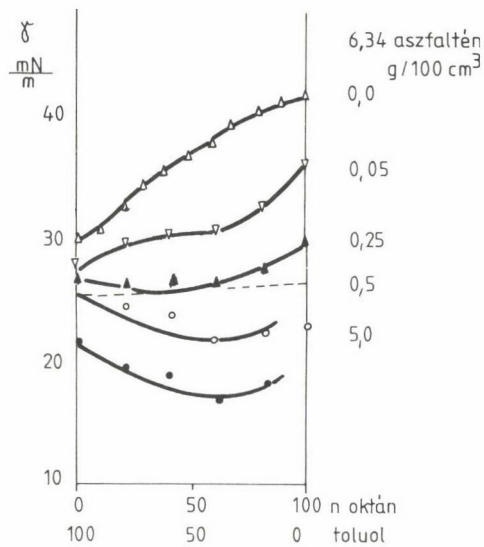
A paraffinos kiválás már enyhe melegítéssel és keveréssel a saját nyersolajában feloldható, ezáltal megnő a nyersolaj vízbeépítő-képessége, és a létrejövő invert emulzió egyre konzisztensebbé, nagyobb mozgási ellenállásúvá válik (3. ábra).

A paraffinos kiválás mindegyik frakciója önállóan is képes stabilizálni gázolaj közegű emulziókat (4. ábra). Különösen szembetűnő a szilárd hidrofób frakció jelentékeny emulgeáló hatása. A vele készült víz--gázolaj emulziók nemcsak 30 perc, de 1 napi állás után sem mutattak fázisszeparációt.

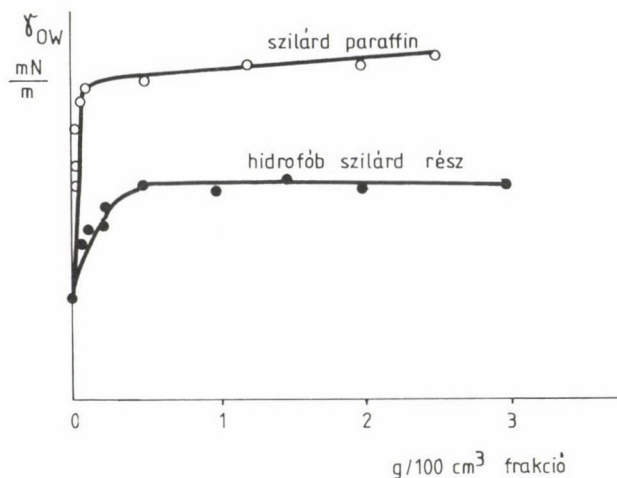
A paraffinos kiválás frakciói közül a gyanta, de különösen az aszfaltén felületaktív anyag, mivel lényeges mértékben csökkenti a szénhidrogén ele-



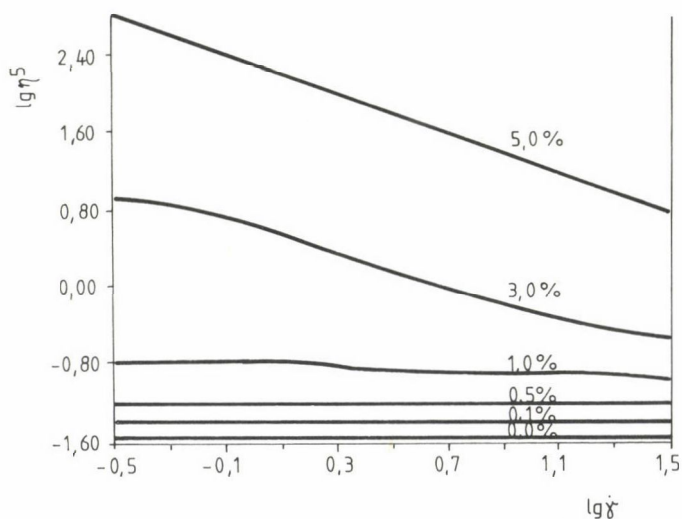
4. ábra. A paraffinos kiválás és frakcióinak hatása az 1:1 fázisarányú víz–gázolaj emulziók stabilitására  
 x – teljes kiválás; ● – hidrofób szilárd rész; Δ – aszfaltén; o – maltén



5. ábra. Az aszfaltén hatása a toluol-n-oktán elegyek és a víz közötti határfelületi feszültségre



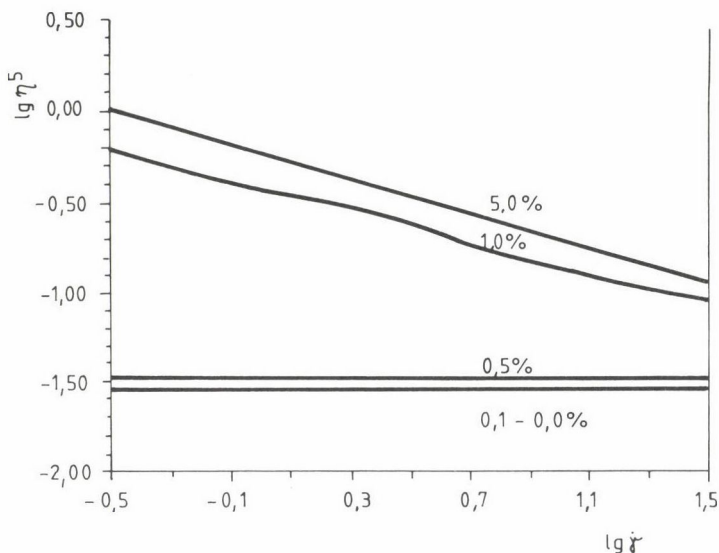
6. ábra. Az Alg-634 hidrofób szilárd rész, ill. a paraffin hatása az Alg-634 nyersolaj könnyű párlata és a víz közötti határfelületi feszültségre



7. ábra. Az aszfaltén hatása a 86,0-14,0 térfogatarányú n-oktán-toluol elegy és a víz közötti határfelületi viszkozitásra

gyek, ill. a víz közötti határfelületi feszültséget. Az erre vonatkozó modellvizsgálatok eredményeit toluol-n-oktán elegysorban az 5. ábrán láthatjuk.

A hidrofób frakció -- a kereskedelmi táblás paraffinhoz hasonlóan -- ugyanakkor nem csökkenti, hanem jelentős mértékben növeli az olaj és a víz



8. ábra. A hidrofób szilárd rész hatása a 86,0-14,0 térfogatarányú n-oktán-toluol elegy és a víz közötti határfelületi viszkozitásra

közötti határfelületi feszültséget (6. ábra), az előbbi mégis jelentős emulgeáló és stabilizáló hatást képes kifejteni. Ebből arra következtethetünk, hogy úgy az aszfaltén, mint a hidrofób rész a határfelületen képes egy megfelelő rugalmassággal és szilárdsággal rendelkező határfelületi film létrehozására, amely meggátolja az emulgeált cseppek összefolyását, ill. a fázis-szeperációt. Ezt szemléltetik a reológiai vizsgálatok eredményei (7. és 8. ábrák), amelyek az aszfaltén és a hidrofób szilárd frakció határfelületi viszkozitását ( $\eta^S$ ) mutatják a nyírássebesség gradiens ( $\dot{\gamma}$ ) függvényében.

Megállapítható, hogy 3%-nál nagyobb aszfaltén mennyiség, ill. 1%-nál nagyobb hidrofób frakció jelentős felületi viszkozitást eredményez, amely a megfelelő stabilitást biztosító mechanikai film képződésére utal.

### Összefoglalás

Vizsgáltuk néhány jellemző algyői nyersolajból származó paraffinos kiválás frakcionálhatóságát és ezen frakcióknak összetételét és a víz-gázolaj emulziók stabilitására, valamint reológiai tulajdonságaira gyakorolt hatását. Megállapítottuk, hogy a paraffinos kiválás és jellemző frakciói nagymértékben stabilizálják a v/o jellegű emulziókat és jelentős viszkozitásnövekedést okoznak. A termelőcső faláról a nyersolajba szakaszosan visszajutó paraffinos kiválás nagymértékben akadályozhatja a nyersolaj emulzió megtörését.



## Summary

The fractionation and the composition of the paraffinic deposit from a characteristic crude oil of the oil field of Algyó and its effect on the stability and rheological properties of water-gas oil emulsions were investigated. It was found that the paraffinic deposit and this characteristic fractions stabilize the viscosity of these emulsions remarkably. The paraffinic deposits periodically removed from the tubings may significantly inhibit the breaking of crude oil emulsions.

## Irodalom

1. Carnahan, N. F., Quintero, L.: 12th IUPAC Int. Conf. Chem. Thermodynamics, Snowbird, 16 (1992).
2. Kim, S., Johnston, K. P.: *AIChE J.* 33, 1603 (1987).
3. Campanella, E. A., Mathias, P. M., O'Connel, I. P.: *AIChE J.*, 33, 2057 (1987).
4. Gale, R. W., Fulton, I. L., Smith, R. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 920 (1987).
5. Fulton, J. L., Smith, R. D.: *J. Phys. Chem.*, 93, 4198 (1988).
6. Hansen, J. H. et al.: *AIChE J.* 12, 1937 (1988).
7. Won, K. W.: *Fluid Phase Equilibria*, 30, 265 (1988).
8. Szilas A. Pál: *Kőolaj és Földgáz* 115, 1 (1982); 122, 1 (1989).
9. Kumar, S. M. N., Agrawal, Y. K., in: Ed. Ogden, P. H.: *Chemicals in the Oil Industry*. Royal Soc. Chem. 176 (1988).
10. Schadenberg, H., Vos, B., in: Ed. Ogden, P. H.: *Chemicals in the Oil Industry*. Royal Soc. Chem. 191 (1988).
11. Puskás, S.: *Kőolaj és Földgáz* 6, 171 (1987); 21, 361 (1988).
12. Ponomarev, A., Mostabaev, B.: *Proceedings Third Symp. on Mining Chem.*, Siófok 51 (1990).
13. Stephenson, W. K.: *Petr. Eng. Int.*, 6, 24 (1990).
14. Charles, J. G., Marchinew, R. P.: *J. Can. Petr. Techn.* July–August (1986).
15. *Emulsions. Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Ed. Schramm, L. L. Am. Chem. Soc. Washington D.C. (1992).
16. Dékány, I., Müller, J., Puskás, S., Regdon, I., Balázs, J., Gilde, M.: *Proceedings Third Symp. on Mining Chem.*, Siófok 231 (1990).
17. Graham, D. E., in: *Chemicals in the Oil Industry*. Ed. Ogden, P. H. Royal Soc. Chem. 155 (1988).
18. Carnahan, N. F.: *J.P.T.* October (1989).
19. Mandell, J. L., Jessen, F. W.: *J. Can. Petr. Techn.* April–June (1972).



TRANSPORTFOLYAMATOK VIZSGÁLATA LEVELEKBEN RADIOINDIKÁCIÓS MÓDSZERREL

ANTAL KÁROLY, JOÓ PÁL, VARRÓ TIBOR†

(KLTE Kolloidkémiai Tanszék, H-4010 Debrecen, Egyetem tér 1.)

**Bevezetés**

Kísérletesen a növények leveleiben történő tápanyagfelvételt 100 év óta tanulmányozzák. Azóta számos módszert írtak le a kutatók a tápanyagok levélen történő felvételének nyomon követésére /1/.

Az eljárások széles körben alkalmazzák a radioizotópos technikákat /1, 2/.

A transzportfolyamatok kinetikai sajátságainak tanulmányozására leginkább a szakaszos mintavételi eljárások és az autoradiográfias módszerek terjedtek el. Míg az előbbi gyors, de sok izotóp felhasználását teszi szükségessé, addig az utóbbi ugyan kevés anyagot igényel, de a kiértékeléssel sokszor hónapokat kell várni /3, 4/.

Kézenfekvőnek mutatkozott tehát olyan mérések elvi és gyakorlati kidolgozása, amelyek kevés radioaktív anyag felhasználásával gyorsan meghozzák a várható eredményt.

Varró T. és mtsai által továbbfejlesztett módszer által lehetővé vált, hogy néhány mikroliter csepp felszívódásának radioindikációs követését in vivo körülmények között roncsolásmentesen megvalósítsuk /4/.

Ez a módszer előnyösen felhasználható levélfelületen alkalmazott trágyák és növényvédőszeres adszorpciós és diffúziós sajátságainak gyors mérésére /5, 6, 7/.

Jelen dolgozatunkban a kukorica (*Zea mais* L.) levelében történő migrációs folyamatok tapasztalatairól és a mérési eredmények értékelésének elvi megközelítéséről számolunk be.

Elemeztük a levél morfológiáját, élettana és az anyagtranszport közötti összefüggéseket, és azok alapján a kísérleti tapasztalatokra kerestünk magyarázatot.

## Kísérleti rész

Kukoricalevélből 6 mm átmérőjű korongokat vágunk ki. A mérésekhez  $\beta$  sugárzó izotópot használtunk fel. A minta felszínére mikropipettával aktív anyag oldat 5  $\mu$ l-ét vittük fel. Megvártuk az oldatok bepárlódását, majd vékony stiroflex fóliával fedtük le.

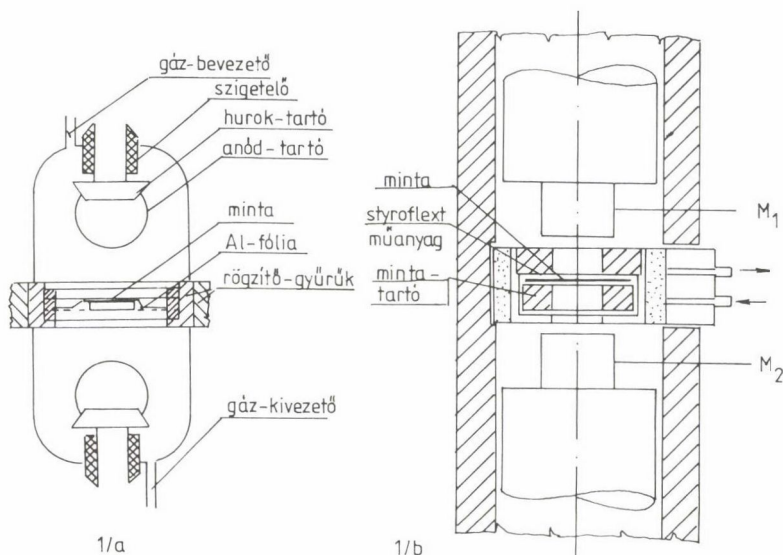
$^{14}\text{C}$  jelzett vegyületek esetén "4  $\pi$  rendszerű", metángázzal átöblített, ablak nélküli proporcionális érzékelőt alkalmaztunk.

A többi jelzett anyag aktivitásának mérésére KJ Kristállyal ellátott szintillációs mérőfejet használtunk. A mérőfejek elrendezését az 1. a) és 1. b) ábrán láthatjuk /6/.

A mérőfejeket egymással szembe fordítva állítottuk be, hogy a vándorló anyag elmozdulásáról pontos információt kapjunk, és korrigáljuk az önadszorpcióból eredő hibákat.

Az érzékelőket megfelelő illesztésű és számláló egységekhez kapcsoltuk, melyek által kapott jeleket IBM XT személyi számítógéphez kapcsolva gyűjtöttük. Az adatok feldolgozását szintén számítógéppel végeztük el.

Az elbomlott karbamid  $^{14}\text{CO}_2$ -ját az átöblítőgáz áramába iktatott NaOH-os mosófolyadékban fogtuk fel, s ennek bepárlása után mértük a képződött  $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$  aktivitását.



1. ábra. A mérőfejek összeállításának elvi felépítése: a) proporcionális mérőfej és b) szintillációs mérőfej

Az  $O_2$  fogyasztást Radiométer typ. oxigén elektróddal mértük pH 6,8 foszfát pufferban, 0,1 M glükóz mellett, sötétben.

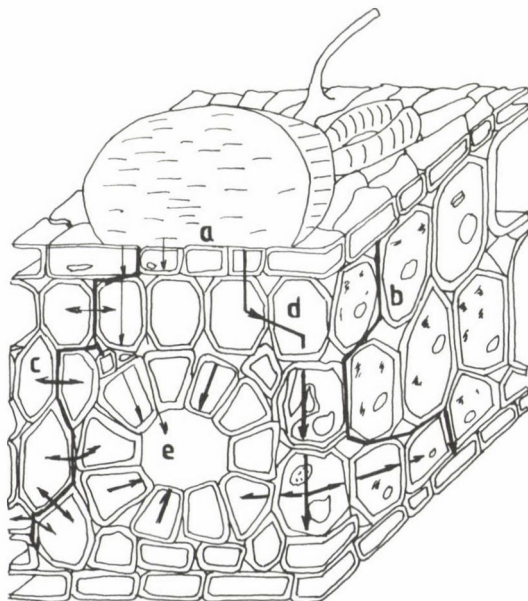
**Az adatok értékeléséhez szükséges modellek felállítása,  
és az ezen alapuló matematikai megközelítések**

A kukoricalevélben mért diffúziós görbék és a levélből készült mikroszkopikus metszetek ismerete alapján a következő feltevéseket tettük:

— A levél porózus töltéssel rendelkező membránok összetett egysége, melyek között sok esetben különböző diffúziós és szorpciós sajátságú anyagokkal telített üreg- és kapilláris rendszerek vannak.

— A levéllemezben történő, a felszínre merőleges vándorlások elsődleges hajtóereje a kémiai potenciálkülönbség.

— A sejtek belseje, azok felszíne és a köztük található kapilláris rendszer adszorpciós és ioncsere sajátságokkal rendelkezik.



2. ábra. Kukoricalevél egyszerűsített modellje, a csepp felszívódásának főbb módjai.

(a) cseppben oldott anyag diffúziója bőrszöveten át, (b) áramlás, adszorpció kapillárisban, (c) diffúzió a kapilláris és a sejtek között, (d) diffúzió a sejtek között, (e) kiáramlás vissza a kapillárisba

-- Az anyagmozgások egyes részlépései formálisan elsőrendű kinetikával írhatók le.

-- A mozgási folyamatban aktív transzporttal nem számolunk, de figyelembe vesszük, hogy a szövetek anyagcseréje hat a jelzett vegyületek szerkezetére és adszorpciójára.

A levélben mérhető anyagmozgásokat így a 2. ábrán bemutatott levélmodellemben értelmeztük.

Így a 2. ábra értelmében az alábbi egyenleteket írhatjuk fel a transzportfolyamatokra, amelyek Fick II. törvényére vezethetők vissza:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} - \frac{m}{w} \frac{da}{dt}, \quad (1)$$

ahol  $x$  = a jelzett anyag távolsága a levél felszínétől,

$t$  = a diffúziós folyamat ideje,

$D$  = a diffúziós együttható,

$w$  = a porozitási tényező, a levél össztérfogatának és a sejtek térfogatának viszonyyszáma,

$m$  = az egységnyi térfogatra eső levél összes tömege,

$a$  = a specifikus kötőhelyek száma.

Az egyenletet átrendezve:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D_r}{1 + q} \frac{d^2c}{dx^2} = D_{\text{eff}} \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (2)$$

ahol

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_r}{1 + q}, \quad (3)$$

ahol

$$q = \frac{\frac{a}{m}}{\frac{c}{w}}, \text{ mely porozitási együttható.} \quad (4)$$

Így a  $D_{\text{eff}}$  tartalmazza a diffúziós és adszorpciós-deszorpciós folyamatokat is.

A levél mechanisztikus modellje és a mérőrendszer összeállítása alapján az egyenletet a kísérleti feltételeknek megfelelően alkalmazva:

$$\frac{I_1 - I_2}{I_1 - I_2} = K_1 e^{-\frac{\pi D_{1\text{eff}}^2 t}{L^2}} + K_2 e^{-\frac{\pi D_{2\text{eff}}^2 t}{L^2}} + \dots = \Phi \quad (5)$$

alakot kapjuk,



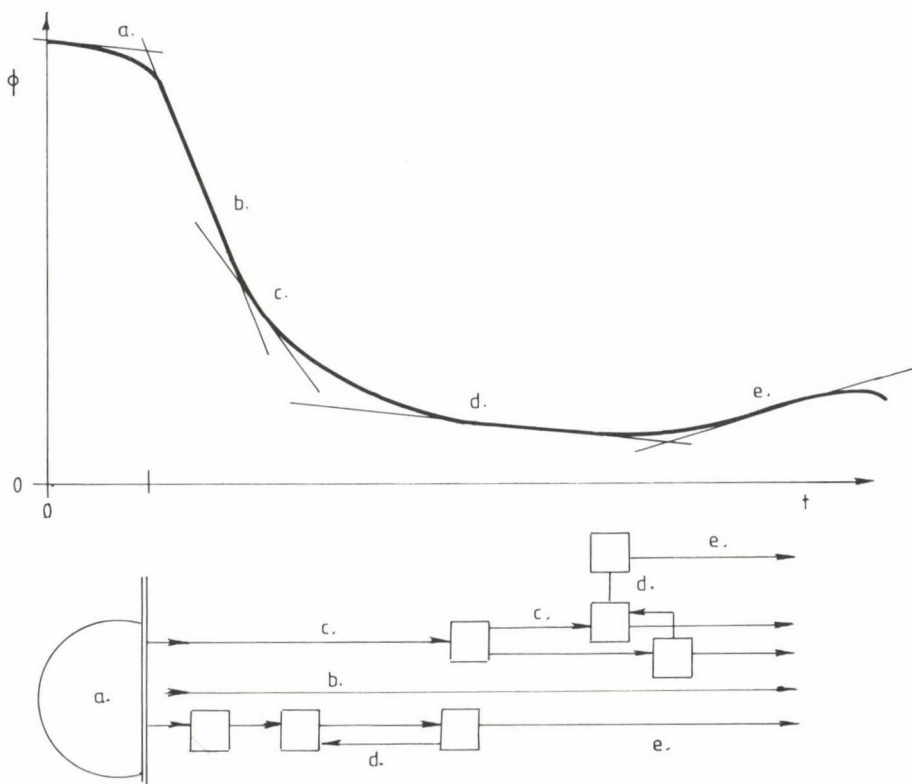
ahol  $I_1$  = a kiindulási oldalon mért aktivitás,  
 $I_2$  = a levél ellenkező oldalán mért aktivitás,  
 $L$  = a minta vastagsága,  
 $D_1, D_2$  = effektív diffúziós együtthatók,  
 $K_1, K_2$  = az önadszorpciót magukban foglaló állandók,  
 $\phi$  = fluxus.

A radioaktív anyag vándorlását leíró görbe több jellemző szakaszra bontható, amelyekből

-- a mérési idő,

-- a  $D_{\text{eff}}$  értékei

alapján kiszámíthatóak az egyes befelé irányuló anyagmozgás elkülöníthető folyamataihoz tartozó mélységek is, amelyeket a levél szövettana alapján azonosíthatunk. Így megállapítható, hogy egy adott idő elteltével a nyomjel-



3. ábra.  $^{14}\text{C}$ -glicin mozgása a kukoricalevélben. A kinetikai görbe egyes részeihez tartozó folyamatok térben és időben. a–e jelölések a 2. ábra jelöléseinek felelnek meg

zett anyag milyen részen tart, és hogy ott milyen mozgási/szorpciós saját-ságokkal rendelkezik. Egy ilyen példát szemléltet a  $^{14}\text{C}$ -glicin mozgása a kukoricalevélben, melyet a 3. ábrán mutatunk be.

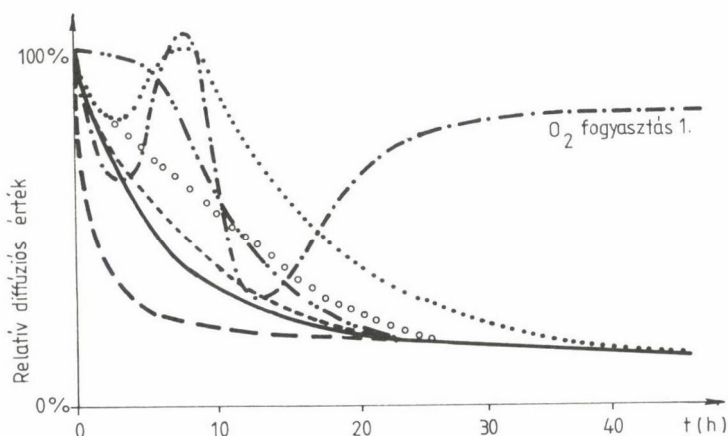
#### Különböző mozgási sajátosságú, nyomjelzett anyagokkal történő mérések és a levél életképességének vizsgálata

Méréseket végeztünk kukoricalevélben különböző mozgási sajátosságú anya-gokkal, és egyidejűleg vizsgáltuk a levél biológiai aktivitását. A levél oxigénfogyasztásának mérését alkalmasnak találtuk arra, hogy az izotópos mé-résnek megfelelő körülmények között megállapítsuk, él-e a levélzövet. A mé-rést  $\text{O}_2$  elektróddal végeztük.

Vizsgáltuk továbbá, hogy HCN előkezelés hogyan hat az adott anyagok dif-fúziójára, hogy eldöntsük, a migrációs folyamatok a sejtek életéhez kötöt-tek-e vagy sem. A mérések eredményét a 4. ábrán mutatjuk be.

A 4. ábra alapján a következőket állapítottuk meg:

Az általunk vizsgált táp- és nyomelemek passzív transzporttal szállítód-nek, ez alól csak a  $^{14}\text{C}$ -karbamid kivétel. A karbamid esetén a diffúziós fo-lyamatot a levél élő állapotához kötött lebomlási folyamat kíséri. A 9–12. óra között jelentkező maximumról bebizonyosodott, hogy az elbomlott urea  $^{14}\text{CO}_2$  része.



4. ábra. Eltérő mozgási sajátosságú anyagok mért diffúziós görbéi.

(a)  $^{59}\text{Fe}(\text{III})/(\text{----})$ ; (b)  $^{59}\text{Fe}(\text{III})/\text{cit.} (- - -)$ , (c)  $^{137}\text{Cs}/(\text{—})$ ,  
(d)  $^{14}\text{C-gly}/(\text{---})$ , (e)  $^{14}\text{C-urea}$  élő levélben/(\text{....}), (f)  $^{14}\text{C-urea}$  holt levélben/(oooo),  
(g) élő levél oxigén fogyasztása/(\text{---})

1. táblázat

Effektív diffúziós együtthatók értékei kukoricalevélben

	Jelzett anyag	$D_{1\text{eff}}$ /m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ·10 <sup>-13</sup>	$D_{2\text{eff}}$ /m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ·10 <sup>-16</sup>
É	<sup>14</sup> C-urea	4,5	1,6
	<sup>14</sup> C-Gly	1,0	5,6
L	<sup>59</sup> Fe(III)	4,2	8,0
Ö	<sup>59</sup> Fe(III)-citrát	60,0	2,0
	<sup>137</sup> Cs	2,8	3,5
H	<sup>14</sup> C-urea	3,7	2,8
O	<sup>14</sup> C-Gly	2,0	8,0
	<sup>59</sup> Fe(III)	5,8	6,5
L	<sup>59</sup> Fe(III)-citrát	72,0	1,7
T	<sup>137</sup> Cs	3,7	4,9

Ezzel a jelenséggel nem találkoztunk, ha előzőleg HCN gázzal kezeltük a levelet. Ilyen típusú transzportfolyamatot leíró görbénél bizonytalanná válik annak eldöntése, hogy az eredeti molekula vándorlását követjük-e még nyomon, vagy már csak annak bomlástermékét.

A számítások alapján a diffúziós idő és a távolság arra engednek következtetni, hogy a karbamid bomlása a levélerek környékén játszódik le. Ez a tapasztalat értelmezhető a kukoricalevél ún. koszorú bélyeg sejtjeiben történő biokémiai folyamatokkal.

Holt levél esetén nagy valószínűséggel a bomlatlan karbamid passzív diffúziójáról beszélhetünk.

A passzív, radioaktív nyomjelzéssel követett folyamatoknál a következők állapíthatók meg:

-- A HCN-es kezelés nem befolyásolta a diffúziós mérések eredményét, egyik esetben sem, függetlenül az életfolyamatoktól.

-- A <sup>14</sup>C-glicin késleltetett passzív diffúziója a bőrszöveten át gátolt, majd a levél teljes szöveti vastagságában két fő típusú transzportfolyamattal mozog tovább.

-- A Fe(III) önmaga a bőrszövetben minden különösebb akadály nélkül hatol be, bár mozgása lassú a Fe(III)-citráttal összehasonlítva. Ez esetben a különbséget úgy értelmezzük, hogy a Fe(III) kötődik a szövetek adszorpciós helyeihez, az ezzel együtt alkalmazott komplexképző azt gátolja, ill. csökkenti.

-- Vizsgáltuk az atomerőmű-balesetek során potenciálisan egyik veszélyt jelentő  $^{137}\text{Cs}$  mozgását a kukoricalevélen. A görbe lefutásának elemzése alapján három fő részfolyamat állapítható meg.

Az (5) egyenlet alapján a görbék lefutásának átfogó értelmezése után elvégeztük azok egyes szakaszainak számszerű értékelését is. Az adatokat az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az összehasonlíthatóság miatt a leggyorsabb és leglassúbb részfolyamatokhoz tartozó  $D_{\text{eff}}$  értékeket tüntettük fel.

A kapott értékeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

### Összefoglalás

Karbamid, glicin,  $\text{Fe(III)Cl}$  és  $\text{Fe(III)-citrát}$  komplexének és a  $^{137}\text{Cs}$  diffúzióját vizsgáltuk élő és nem élő kukoricalevélen. Elkülönítettük az aktív és passzív diffúziós folyamatokat, továbbá a transzportfolyamatokat leíró egyenleteket összevetettük a levél szövettani szerkezetével. Az összetett membránrendszerből álló növényi részben történő folyamatok jobb megértése céljából modellt állítottunk fel, mely kielégítő magyarázattal szolgált a valós levélben mért adatok kvalitatív és kvantitatív leírására.

Vizsgálatainkkal közelebb jutottunk a levélfelületre juttatott levéltrágyák és növényvédőszer-  
szerek, valamint környezetkárosító anyagok mozgásának gyors méréséhez és a mérési eredmények  
szakszerű értékeléséhez.

### Summary

Diffusion processes of the  $^{14}\text{C}$ -urea,  $^{14}\text{C}$ -glycine,  $^{59}\text{Fe(III)}$ ,  $^{59}\text{Fe(III)-citric acid complex}$  and  $^{137}\text{Cs}$  has been studied on corn leaf by radioadsorption method. Equations of transport processes and morphology of corn leaf tissues has been compared, thus active and passive transport were divided.

Theoretical model were developed for diffusion, material flow and sorption phenomena of leaf tissues. The diffusion coefficients were determined on the basis of above mentioned technical and theoretical method.

### Irodalom

1. Y. Yamada, S. H. Wittwer, M. J. Bukovae, Plant. Phys. 65 (1964) 28—32.
2. S. H. Wittwer, F. G. Teubner, Annual. Rev. Plant. Phys. 10 (1960) 13—32.
3. G. Hevesy, W. Seith, 1., 2. Physik. 56 (1929) 790—800.
4. S. N. Kryukov, A. A. Yhukhovitskii, Pakl. Akad. Mank. S.S.S.R. 90 (1953) 379—385.
5. T. Varró, G. Somogyi, Zs. Varga, I. Mádi, Radiochim. Acta, 26 (1979) 117—121.
6. Varró T., Mádi I., Somogyi Gy., Magy. Kém. Foly. 87 (1981) 441—450.
7. Varró T., Filep Gy., Redly L., Agrokém. és Talajtan, 34 (1984) 343—357.

## ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

### NÉHÁNY ÚJ MEGÁLLAPÍTÁS A PLATINÁZOTT PLATINAELEKTÓDRÓL

BAKOS ISTVÁN és HORÁNYI GYÖRGY

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59--67.)

#### I. Bevezetés

Rövidesen 100 éve lesz annak, hogy Lummer és Kurlbaum a kémia történetében először állítottak elő platinázott platinaelektrodot, pontosabban elektrolitikus úton hidrogénkloroplatinát oldatból platinadrótra platinakorom réteget választottak le, méghozzá nem is elektrokémiai célokra, hanem azért, hogy sugárzásokat jól elnyelő rendszert állítsanak elő /1, 2/. Megállapították azt is, hogy igazán szép fekete és jól tapadó réteget csak különböző adalékok, elsősorban ólomacetát jelenlétében lehet előállítani.

A platinázott platinaelektrod első, valóban elektrokémiai alkalmazása Kohlrausch /3/ nevéhez fűződik, aki az elektrolitok elektromos vezetésének vizsgálatára kialakított celláiban ilyen elektrodokat használt.

Néhány év múlva, 1900-ban, Nernst a hidrogénelektrodot javasolja standard elektrodként /4/. A hidrogénelektrod egyik legkényelmesebben megvalósítható változatában -- mint ismeretes -- a fémfázis platinázott platina.

A mai gyakorlatot tekintve a platinázott platinaelektrod felhasználásának három fő területét jelölhetjük meg:

1. hidrogénelektrodok,
2. vezetési cellák elektrodjai,
3. katalitikus rendszerekben katalizátorként, illetve elektrodként
  - a) folyadékfázisú heterogén katalitikus folyamatokban,
  - b) elektrokatalitikus folyamatokban.

Az elektrokatalitikus oxidáció és redukció vizsgálata az elmúlt évtizedekben jelentős mértékben nyomult az előtérbe, és ennek kapcsán számos esetben használták a platinázott elektrodokat.

Különösen a tüzelőanyag-elemek kifejlesztésére irányuló erőfeszítések követelték meg a katalitikus hatású elektrodanyagok -- így a platinázott



platina — alapos tanulmányozását, egy-egy potenciális tüzelőanyag oxidációjában játszott szerepük tisztázását.

Ezekben a vizsgálatokban, illetve a vonatkozó irodalomban a platinázott platinaelektród elnevezést olyan, minőségileg azonos tulajdonságúnak tekintett rendszerek gyűjtőfogalmának megjelölésére használták, ill. használják, amelyek többé-kevésbé az alábbi paraméterekkel jellemezhetők:

a) durvasági tényező -- az elektród valamilyen módszerrel meghatározott valódi és geometriai felületének hányadosa,

b) a leválasztott platina tömegegységére vonatkoztatott felület nagysága,

c) az elektród előállításával kapcsolatos paraméterként olykor a platina leválasztására fordított egységnyi töltésre vonatkoztatott valódi felületet is felhasználják a rendszer jellemzésére.

Teljesen világos, hogy a fenti paraméterek felhasználását, alkalmazását csak akkor tekinthetjük jogosnak, ha minden platinázott rendszer velük egyértelműen jellemezhető, például a különböző durvasági tényezőjű elektródok között csak mennyiségi különbség van, de viselkedésükben semmiféle minőségi különbség nem észlelhető. Minőségi különbségen elsősorban a katalitikus, szorpciós és kinetikus viselkedésében megnyilvánuló eltéréseket kell értenünk.

Az elmúlt évtizedekben eléggé általános volt az a nézet, hogy a szorpciós sajátságokat illetően sima és a platinázott elektródok között nincs számottevő különbség, mindkét rendszert a polikristályos platinafelületeknek megfelelő sajátságok jellemzik.

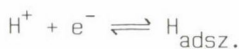
Kinetikai szempontból már korántsem lehetünk biztosak az előbbi állítás helyességét illetően, hisz a platinázott elektródok nagy valódi felülete csak a leválasztott fémréteg valamilyen -- például pórusos -- szerkezete esetén képzelhető el. Belátható, hogy egy katalizátorrétegen és a sima katalizátorfelületen lejátszódó reakciók kinetikája között az anyagtranszport feltételeinek különbözősége miatt is tapasztalhatunk különbségeket. Ha viszont a különbség csak emiatt észlelhető, akkor valóban nem lehet szó a felületek viselkedésében megnyilvánuló minőségi különbségről.

A kinetikával kapcsolatos kérdések elemzésére azonban nyilván csak azután lehet vállalkozni, ha egyértelműen el tudjuk dönteni, hogy a szorpciós sajátságokat illetően valóban nem kell számolnunk minőségi különbségekkel. Kézenfekvő, hogy e feladat megoldására a legegyszerűbb eljárásként a hidrogénadszorpció tanulmányozása kínálkozik.

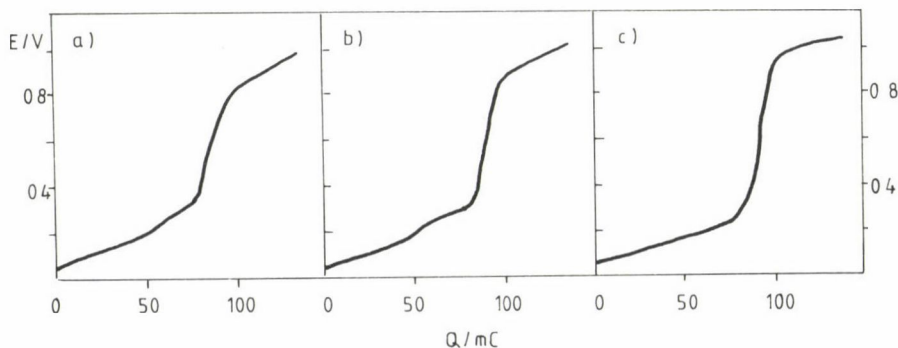


## II. A hidrogénadszorpció sajátosságai

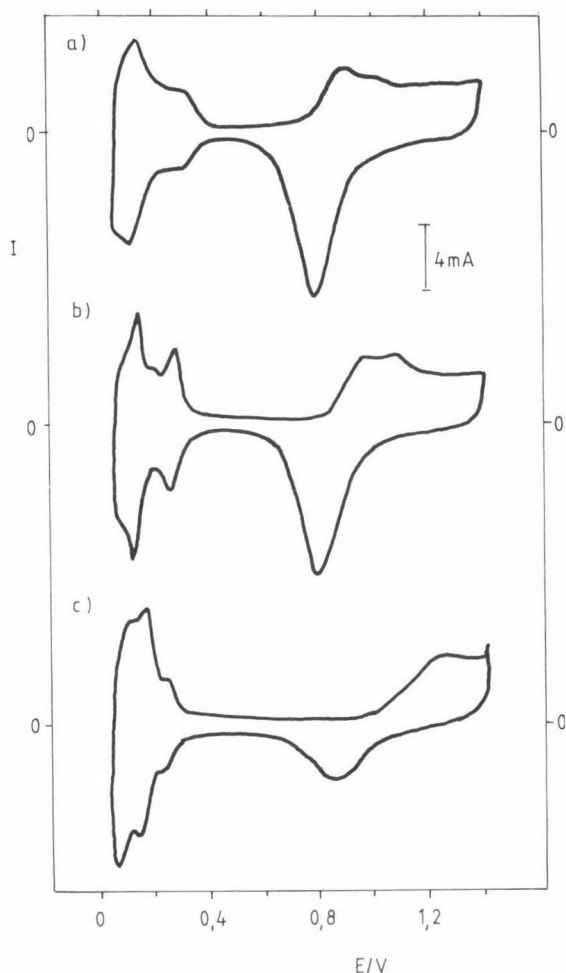
Hosszú időn keresztül, a hatvanas évekig, a platinázott platinaelektrodok hidrogénadszorpciós kapacitásának, és ezen keresztül felületük nagyságának meghatározása úgyszólván kizárólag a galvanosztatisztikus töltési görbék felvételével történt /5/. E módszer, bár a hidrogénkapacitás, tehát a valódi felület nagyságára vonatkozóan megbízható adatokat szolgáltatott, nem volt alkalmas arra, hogy a platinán széles potenciálintervallumban bekövetkező hidrogénadszorpció potenciálfüggéséről pontos felvilágosítással szolgáljon. Ennek tulajdonítható, hogy hosszú időn keresztül az a felfogás uralkodott, hogy az adszorbeált hidrogénre vonatkozó borítottság és a potenciál között a hidrogénadszorpció teljes potenciáltartományában lineáris összefüggés áll fenn és a



egyenlettel leírható egyensúly logaritmikus Tyomkin-izotermával jellemezhető, ha az elektródpotenciálhoz a Nernst-törvény alapján az egyensúlyi hidrogénnyomás logaritmusát ( $\lg P_{\text{H}_2}$ ) rendeljük /6/. Az is ismert volt, hogy az alapelektrolit minőségétől függ a hidrogénadszorpció potenciálintervallumának nagysága. Így különböző savas alapelektrolitok esetén, mint például  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  és  $\text{HCl}$ , jelentős eltérés tapasztalható a töltési görbék hidrogénszakaszának lefutásában, mint ezt az 1. ábra is mutatja. Nagyon fontosnak tekintett megállapítás volt az is, hogy a sima és kormozott platinaelektrodok hidrogénadszorpciós viselkedése között minőségi különbség nincs, azaz a töltési görbék alakja nem függ az elektród durvasági tényezőjétől.



1. ábra. Platinázott platinaelektrod töltésgörbéi.  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban (a),  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban (b),  $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ -ban (c).  $I = 0,24 \text{ mA}$



2. ábra. Platinázott platinaelektrod ciklikus voltammogramja  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban (a),  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban (b),  $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ -ban (c). A polarizáció sebessége:  $20 \text{ mV s}^{-1}$

Az elektrokémiai mérés technika fejlődése az ötvenes évek végére megnyitotta az utat a ciklikus voltametria e területen történő alkalmazása felé /6/.

Míg a töltési görbékéből a  $\Gamma_{\text{H}}$  vs.  $E$  ( $\lg P_{\text{H}_2}$ ), illetve a  $\theta_{\text{H}}$  vs.  $E$  ( $\lg P_{\text{H}_2}$ ) összefüggést, vagyis a hidrogén adszorpciós izotermáját vélték közvetlenül meghatározni, addig a ciklikus voltametriás mérések az előbbi függvények derivált függvényét, azaz a  $d\Gamma_{\text{H}}/dE$  vs.  $E$ , illetve a  $d\theta_{\text{H}}/dE$  vs.  $E$  görbét szolgáltatják. ( $\Gamma_{\text{H}}$ : a hidrogén adszorpciós többlete,  $\theta_{\text{H}}$ : a hidrogénborítottság).

A derivált függvényen, vagyis a voltámmogramon megjelenő csúcsok (2. ábra) egyértelműen arról tanúskodnak, hogy a hidrogénadszorpció és az elektródpotenciál között lineáris összefüggést feltételező elképzelés csak első, durva közelítésnek tekinthető. Ahogy a töltési görbék esetén sem, úgy a ciklikus voltammogramok között sem tapasztaltak számottevő különbséget, ha a kormozott és sima elektródokat hasonlították össze.

Mivel a tükörsimára polírozott polikristályos elektródok esetén is az alapelektrolit (anion) minőségétől függően 2-3 csúcs jelent meg a voltammogramokon, kézenfekvő volt az a feltevés, hogy a csúcsok a platina szerkezetével függnek össze, nevezetesen a különböző kristálylapokon más és más a hidrogénadszorpció jellege.

Ennek az elképzelésnek megfelelően már a hatvanas évek elején vizsgálták a hidrogénadszorpciót különböző kristálylapokon /7/, de megnyugtató eredmények, amelyek alapján egyértelműen állást lehetett volna foglalni a voltammetriás csúcsok és a kristályszerkezet közötti összefüggés mellett, nem születtek /8/.

Csak az elmúlt évtizedben -- szilárdtestfizikai módszerek fejlődése nyomán -- terelődött újra a figyelem a jól definiált fémterületeken, elektródfelületeken lejátszódó adszorpciós folyamatokra, és dolgoztak ki olyan módszereket, amelyek segítségével egy-egy jól definiált kristálylapon ciklikus voltammetriás mérésekkel a hidrogénadszorpció jól vizsgálható /9/.

Ezekből a vizsgálatokból egyértelműen kitűnt, hogy a hidrogénadszorpció jellege, tehát a voltammetriás viselkedés, azaz a csúcsok helyzete, alakja és nagysága jelentős mértékben függ a vizsgált felület kristálytani paramétereitől, orientációjától. Mindebből persze az is következik, hogy sima polikristályos vagy kormozott felületek esetében tapasztalható voltammetriás viselkedés a lehetséges sokféle elrendeződésű kristálylap sajátosságainak eredőjeként alakul ki.

Ha ez valóban így van, akkor felmerül a kérdés, hogy mi szabja meg a polikristályos felületek esetén a különböző kristálylapok eloszlását, és lehetséges-e valamilyen módon, valamilyen kezeléssel elérni, hogy a felületen átrendeződések, átalakulások következtében a különböző kristályorientációjú lapok mennyiségi arányai megváltozzanak, esetleg egyetlen orientáció váljon dominánssá.

Az elmúlt tíz évben Arvia és mtsai több dolgozatot szenteltek e kérdés megválaszolásának /10--13/. Kimutatták, hogy megfelelően gyors potenciál-ciklizálás ( $\sim 10^3$  ciklus/s) kitartó alkalmazása esetén polikristályos sima

felületből adott kristályorientációnak megfelelő voltammetriás viselkedést megközelítő elektródot lehet előállítani (faceting).

Az átalakulást a ciklusok anódos ágán kialakuló oxidréteg átrendeződésével és redukciójával magyarázták. Ha el is fogadjuk ezt a magyarázatot, nem hagyhatjuk figyelmen kívül annak a lehetőségét, hogy a potenciálciklusok közben a platina anódos oldódása és a feloldott ionok leválása is bekövetkezhet, és ennek a jelenségnek is lehet szerepe a preferált kristálytani orientációnak megfelelő viselkedés kialakításában.

Ezt a feltevést viszont akkor tudnánk -- legalábbis kvalitatíve -- megerősíteni, ha igazolni tudnánk, hogy megfelelő módon végrehajtott platinázással is ki tudunk alakítani olyan felületeket, amelyeknek voltammetriás viselkedése egy-egy orientált felület sajátosságaira emlékeztet.

E kérdés vizsgálata előtt tisztázni kell, hogy platinázott rendszerek esetén mennyire tekinthetjük egy-egy anionra nézve valóban karakterisztikusnak a voltammetriás görbék alakját, a görbéken jelentkező csúcsok számát.

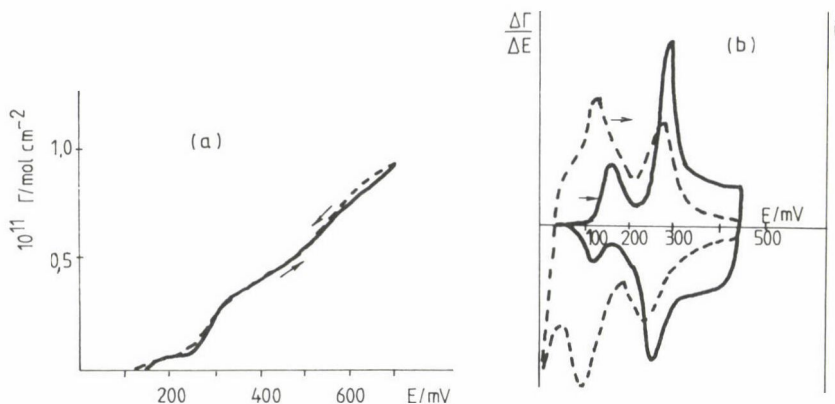
## 1. Az anionok hatása

### A) Az adszorpciós versengés

Az előzőekben szó volt arról, hogy a hidrogénadszorpcióra jellemző voltammetriás (vagy galvanosztatiskus töltési) görbék alakja függ az alap-elektrolit anionjának minőségétől.

Logikus és szükségszerű következtetés e jelenségből csak az lehet, hogy a hidrogén és az anionok adszorpciós versengésével kell számolnunk, azaz a platinaelektródon bizonyos potenciálintervallumban a hidrogén és az anionok egyidejű adszorpciója játszódik le.

Mindebből következik, hogy a hidrogénadszorpció és az anionadszorpció problémái -- ellentétben az eddigi gyakorlattal -- külön-külön szabatosan nem is tárgyalhatók. Lényegében arról van szó, hogy a hidrogénadszorpció valódi potenciálfüggése elvileg sem határozható meg, mert az anionok adszorpciója által módosított összefüggést tudunk csak kísérletileg meghatározni. Természetesen a fordítottja is igaz. Ha az anionok adszorpcióját tanulmányozzuk a hidrogénadszorpciónak megfelelő potenciáltartományban -- például nyomjelzéses technikával -- akkor csak egy látszólagos potenciálfüggést határozhatunk meg, ugyanis a potenciál változtatásával az anion adszorpciójával együtt a hidrogén adszorpciója is változik, sőt bizonyos párhuzam is tapasztalható a két folyamat között, mint ezt a 3. ábra szemlélteti /14/. (Emellett még az oldószer--víz-molekulák adszorpciója is szerepet játszhat.)



3. ábra. a) Voltradiometriás  $\Gamma$  vs.  $E$  görbe (15–710 mV potenciálintervallumban;  $0,25 \text{ mV s}^{-1}$  futtatási sebesség);  $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$  alapoldatban  
b) a  $\Delta\Gamma/\Delta E$  vs.  $E$  (—) és a voltametriás görbe (···) (10–450 mV;  $0,15 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $\Delta\Gamma/\Delta E$  önkényes egységekben)

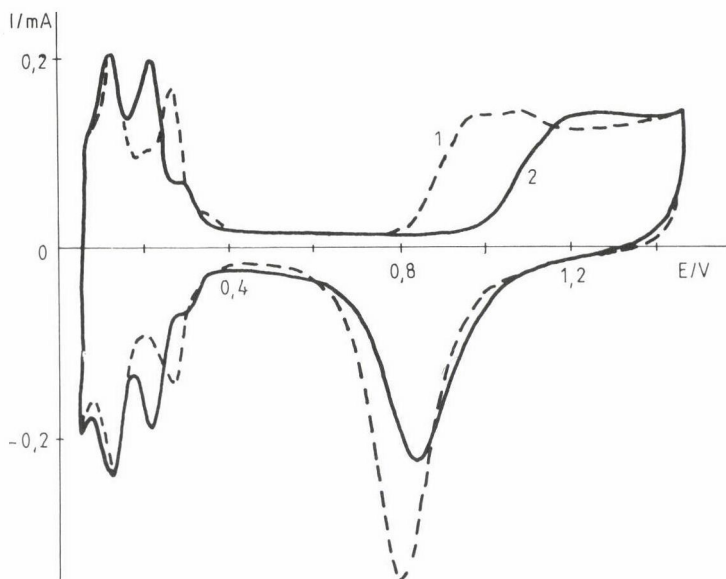
Végeredményben leszögezhetjük, hogy szigorúan véve a voltametriás (és töltési) görbék valójában nem a hidrogénadszorpciót tükrözik, hanem a hidrogén- és anionadszorpciót kísérő eredő töltésváltozásról adnak felvilágosítást. Erről a körülményről a jelenségek elemzésekor sohasem szabad megfeledkezni.

B) Kis koncentrációban jelen lévő erősen adszorbeálódó anionok módosító hatása

Az alapelektrolit anionjánál erősebben adszorbeálódó anionok kis koncentrációban is jelentős változást okoznak a Pt-elektrodok voltammogramjának lefutásában /15–19/. A 4. ábrán egy sima Pt-elektrod  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban és  $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ -ion tartalmú  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban készült voltammogramja látható.  $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$  hatására a sima elektrod kénsavban felvett voltammogramja lényegében a tiszta sósavas oldatban készült voltammogrammal válik azonossá. A kettősréteg szakasz hosszabb lesz, a hidrogénadszorpció negatívabb, az oxigénadszorpció pozitívabb potenciálon kezdődik, a hidrogénszakaszban a HCl alapoldatra jellemző három szimmetrikus hidrogén-csúcs jelenik meg.

Ha az előzőhöz hasonló kísérletet platinázott elektróddal végezzük el (5. ábra), akkor az eredmények összehasonlításából (4. és 5. ábra) kitűnik, hogy a  $\text{Cl}^-$ -ionok hatása Pt/Pt-elektrod esetében eltér a sima elektródnál ta-





4. ábra. Sima Pt-elektrod ciklikus voltammogramja  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban (1) és  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ -ban (2). A polarizáció sebessége:  $50 \text{ mV s}^{-1}$

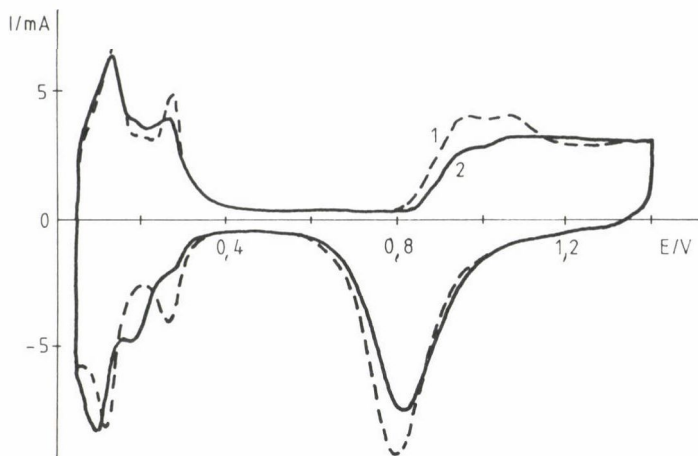
pasztalttól. Lényeges eltérés, hogy a hidrogéncsúcsok nem szimmetrikusak, a görbe katódos ága kloridos közegre jellemző, míg az anódos ág hidrogénszalkasza inkább a kénsavban felvett voltammogramokra hasonlít.

A jelenség oka, hogy a nagy felületű elektródon, kis kloridkoncentrációnál a kloridadszorpció egyensúlyi állapota lassan áll be.

A platinaelektrod voltammetriás vizsgálatakor, a potenciálváltoztatás sebességének megfelelő megválasztásával elérhető, hogy a fémfelület és az elektrolit számunkra fontos komponensei között minden potenciálon egyensúlyi állapot jöjjön létre, miközben az elektrolit nemkívánatos (de minden esetben jelen lévő) szennyeződéseire ne alakuljon ki az adszorpció egyensúly, sőt, ezek adszorpciója ne érjen el olyan mértéket, amely a voltammogram alakját bármilyen módon megváltoztatná. Az oldat összetevőinek a fentiek szerinti felosztása optimális esetben megoldható.

Diffúzióval időegység alatt a felülethez jutó anyag mennyisége a geometriai felülettel arányos, ezért a durvasági tényező növelésével (pl. platinázással) az elektrod egyre kevésbé lesz érzékeny a kis koncentrációban jelen lévő szennyezőkre, ezek egyre kevésbé okoznak torzulást az elektrod voltammogramján. Az adszorpció egyensúly azonban ilyenkor a vizsgálni kívánt összetevőkre is lassabban alakul ki, és ezt figyelembe kell venni.

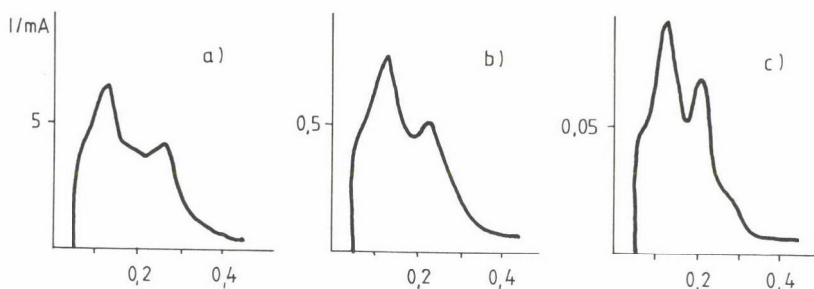




5. ábra. Platinázott platinaelektród voltammogramja  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban (1) és  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ -ban (2). A polarizáció sebessége:  $20 \text{ mV s}^{-1}$

A különböző durvasági tényezőjű platinaelektrodokon csak abban az esetben kaphatunk azonos alakú voltammogramot, ha a valódi felület nagyságának változása nem változtatja meg az adszorpció egyensúlyi viszonyokat, azaz az oldat összetevőinek a fent említett felosztás szerinti két csoportja ugyanaz marad. Megváltoztatja a voltammogram alakját, ha az egyik csoportból a másikba kerül egy alkotórész, de az is, ha bármelyik csoportból kikerülve egy köztes állapot áll elő, az illető komponens adszorpciója jelentős mértéket ér el, noha az egyensúlyi borítottság nem tud kialakulni. Ez utóbbi esetben a voltammogram alakja változhat a futtatási sebesség, a keverés vagy a cella geometriájának megváltozásával is.

A 4. ábrához tartozó kísérletben a sima elektródon, az alkalmazott potenciálváltoztatási sebesség mellett a kloridadszorpció egyensúlyi vagy közel egyensúlyi állapota ki tudott alakulni minden potenciálon. Ezzel szemben a platinázott platinaelektrodon (5. ábra) ez a kváziegyensúlyi állapot nem jött létre, de egyes potenciálokon akkora  $\text{Cl}^-$ -borítottság alakult ki, amelynek hatása a voltammogramon már észlelhető. A kloridadszorpció potenciálfüggésének megfelelően /20/ az elektród pozitív irányban történő polarizációja során a felületi kloridkoncentráció nő. Mivel az elektród  $0,4 \text{ V}$ -tól  $1,4 \text{ V}$ -ig, majd  $1,4 \text{ V}$ -tól vissza  $0,4 \text{ V}$ -ig történő polarizációja viszonylag hosszú időt vesz igénybe, a felületen számottevő  $\text{Cl}^-$ -borítottság alakulhat ki. Így a katódos ágba a hidrogénszakaszt elérve az elektród voltammogramja  $\text{Cl}^-$ -os



6. ábra. Platinázott platinaelektrod  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$  oldatban készült voltammogramjának részlete. A polarizáció sebessége:  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (a),  $2 \text{ mV s}^{-1}$  (b),  $0,2 \text{ mV s}^{-1}$  (c)

közegnek megfelelő képet mutat. Az elektródpotenciál csökkentésével a  $\text{Cl}^-$ -borítottság csökken. (A  $0,05 \text{ V}$ -os katódos potenciálhatáron az egyensúlyi érték közel  $0$  lenne.) A  $0,05 \text{ V}$ -os fordulás után a felületi  $\text{Cl}^-$ -koncentráció egy ideig még csökken, hisz az egyensúlyiértékhez képest valamennyivel mindig lemaradva követi a potenciált. Ezért  $0,05 \text{ V}$ -tól pozitív irányba haladva a  $\text{Cl}^-$ -borítottság az egyes potenciálokon kisebb lesz, mint a katódos ágban ugyanezen potenciálokon. Ez az eltérés okozza a hidrogéncúcsok aszimmetriáját.

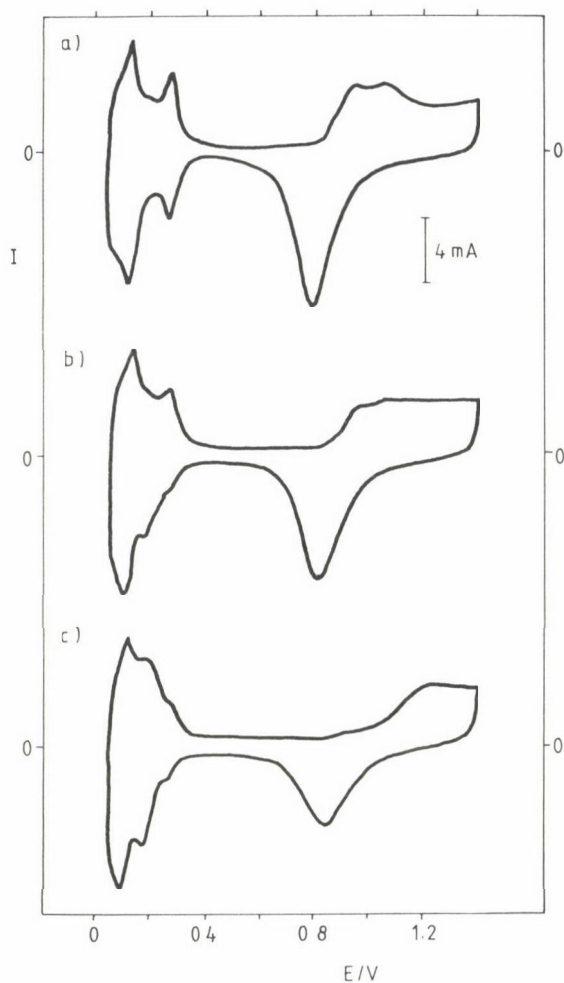
Az elmondottakból egyértelműen következik, hogy adott durvasági tényezőjű elektród esetén kis koncentrációban jelen levő erősen adszorbeálódó komponens hatása a voltammogramok alakjára jelentős mértékben függ a potenciálváltoztatás sebességétől, mint ezt a 6. ábra szemlélteti.

Az előzőekben arról is szó volt, hogy különböző durvasági tényezőjű elektródok esetén csak akkor várhatunk azonos voltammogramokat, ha a potenciálváltoztatás sebességét a durvasági tényező értékének megfelelően úgy változtatjuk meg, hogy minden esetben ugyanazokra a komponensekre álljon be az adszorpciós egyensúly a potenciál futtatása közben.

Tévedés volna azonban azt hinni, hogy valamilyen egyszerű fordított arány — nagyobb durvasági tényező, kisebb futtatási sebesség — szerinti változtatással minden esetben célt lehet érni.

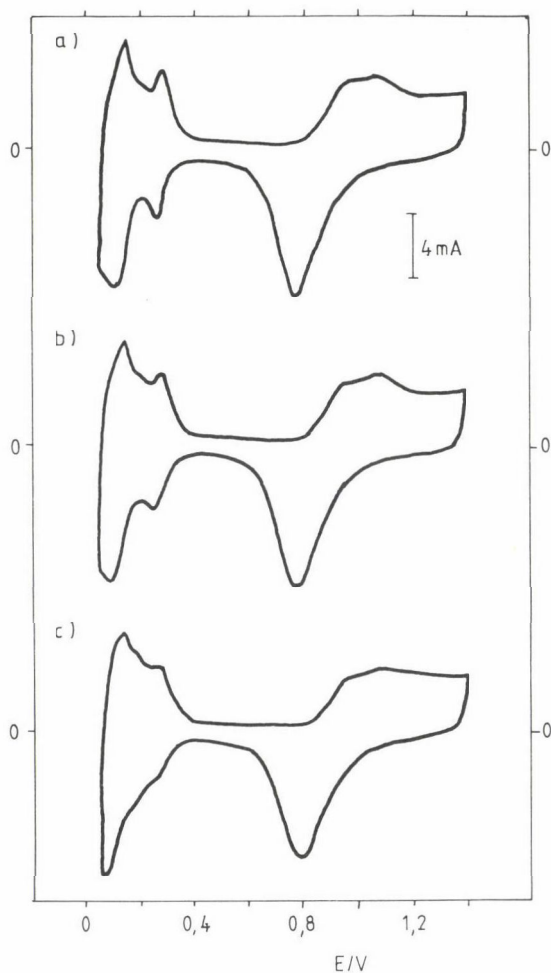
Kimutatható, hogy a platinázott elektród szerkezete, pórusossága, a pórusok mérete és eloszlása ugyancsak befolyásolja az egyensúlyok kialakulását /25—28/.

A 7. és 8. ábrán két azonos durvasági tényezőjű elektród (A és B) ugyanazon oldatokban készült voltammogramjai láthatók. A  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban



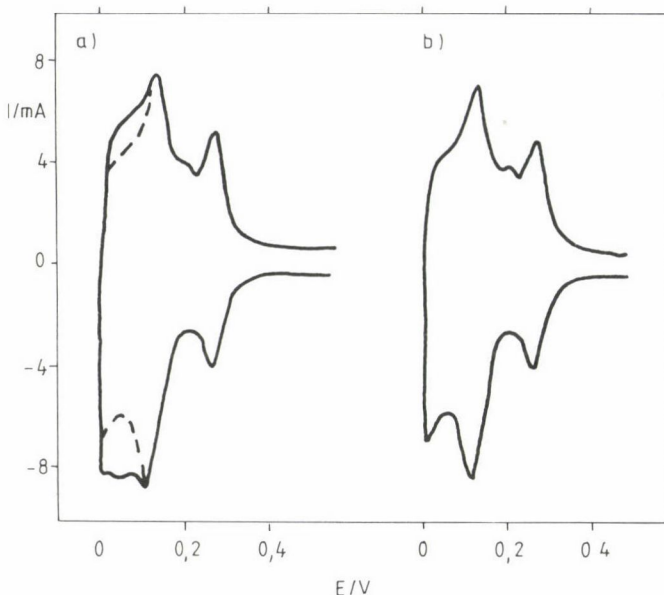
7. ábra. Az "A" jelű Pt/Pt-elektrod ciklikus voltammogramja  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban (a),  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ -ban (b) és  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ -ban (c). A polarizáció sebessége:  $20 \text{ mV s}^{-1}$

(a görbék),  $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ -tartalmú  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban (b görbék) és  $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ -tartalmú  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban (c görbék) felvett voltammogramokat összehasonlítva megállapítható, hogy a B-vel jelölt elektrod (8. ábra) kevésbé érzékeny a  $\text{Cl}^-$  jelenlétére, nyilvánvaló, hogy ezen az elektrodon lassúbb a  $\text{Cl}^-$ -adszorpció. Mivel a két elektrod geometriai és valódi felülete is megegyezett, a kloridadszorpció sebességében tapasztalt eltérés csak a platinabevonat eltérő szerkezetével magyarázható.



8. ábra. A "B" jelű Pt/Pt-elektrod ciklikus voltammogramja  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban (a),  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ -ban (b) és  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ -ban (c). A polarizáció sebessége:  $20 \text{ mV s}^{-1}$

A geometriai felület több százszorosát kitevő valódi felület csak úgy jöhet létre, ha a platinázás során rendkívül tagolt, szivacsos szerkezetű bevonat válik le. Ezen belül azonban eltérések lehetnek a pórusok, üregek méretében, eloszlásában. Ha a bevonatban nagy számban vannak belső üregek, amelyek csak szűk nyílásokon át érintkeznek az oldattal, az adszorpciós egyensúlyok csak lassan alakulhatnak ki. A potenciálfuttatás közben ezekben az üregekben az oldat belsejétől lényegesen eltérő koncentrációviszonyok jöhetnek létre.



9. ábra. Pórusos szerkezetű Pt/Pt-elektrod 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ban készült ciklikus voltammogramjának hidrogénszakasza (a), és ugyanezen elektrod voltammogramja 0,5 mol dm<sup>-3</sup> HCl oldatban történt aktiválás után (b). A polarizáció sebessége: 20 mV s<sup>-1</sup>

Egy, a voltammetriás vizsgálatok szempontjából rendkívül kedvezőtlen, feltehetően kis átmérőjű pórusokból álló szerkezettel jellemezhető platinázott elektrod 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ban készült voltammogramjának hidrogénszakasza látható a 9.a ábrán. A voltammogram felvétele után az elektródot 0,5 mol dm<sup>-3</sup> HCl-ban 10 percig 100 mA árammal váltakozva anódosan-katódosan polarizáltuk. Kloridmentesítés céljából ugyanezt folytattuk 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ban további 2 percig, majd katódos polarizációval befejezve az eljárást, ismét voltammogramot készítettünk az elektródról (9.b ábra).

Látható, hogy a HCl-ban történt polarizáció hatására, a nyilvánvaló Pt-oldódás ellenére, az elektrod felülete lényegesen nem csökkent. Eltűnt viszont a voltammogramról a katódos ágban ~ 0,05 V-nál lévő szokatlan csúcs, illetve az anódos ágban lévő váll. Ugyancsak csökkent mindkettő, ha a HCl-as aktiválás helyett a voltammogram készítésekor a polarizáció sebességét jelentősen csökkentettük.

A 9.a ábrán 0,1 V alatt megjelenő katódos hullám és anódos váll feltehetően azt jelzi, hogy ezen az elektródon a hidrogénadszorpció, illetve hidrogénfejlődés egyensúlyi állapotának beállítását is gátolja a szűk pórusok és



az oldat közötti lassú diffúzió. A sósavban történt anódos-katódos polarizáció hatására a pórusok felnyíltak és ennek eredménye a voltammogramon bekövetkezett változás (9.b ábra).

Áttekintve az e fejezetben elmondottakat, egyértelműen le kell szögezniünk, hogy a voltammogramokon tapasztalható bármilyen aszimmetria, torzulás esetén alaposan meg kell vizsgálni az esetleges szennyezők szerepét, amelyek a rendszerben lejátszódó lassú reakciókból is származhatnak.

Ennek egy nagyon tanulságos példáját a különböző fajtájú (jól definiált felületű sima és ródiумozott) ródiум elektrodokon  $\text{HClO}_4$  alapoldatban kapott voltammogramok értelmezése körüli bonyodalmak tisztázása szolgáltatja. A voltammogramokon tapasztalható sokat vitatott anomáliák eredetét a  $\text{ClO}_4^-$  ionok adszorpciójával és redukciójával egyértelműen meg lehetett magyarázni /21--24/. A későbbiekben látni fogjuk, hogy ez a jelenség platinázott platinaelektrodok esetén is számottevő szerepet játszik.

## 2. A platinázás hatása

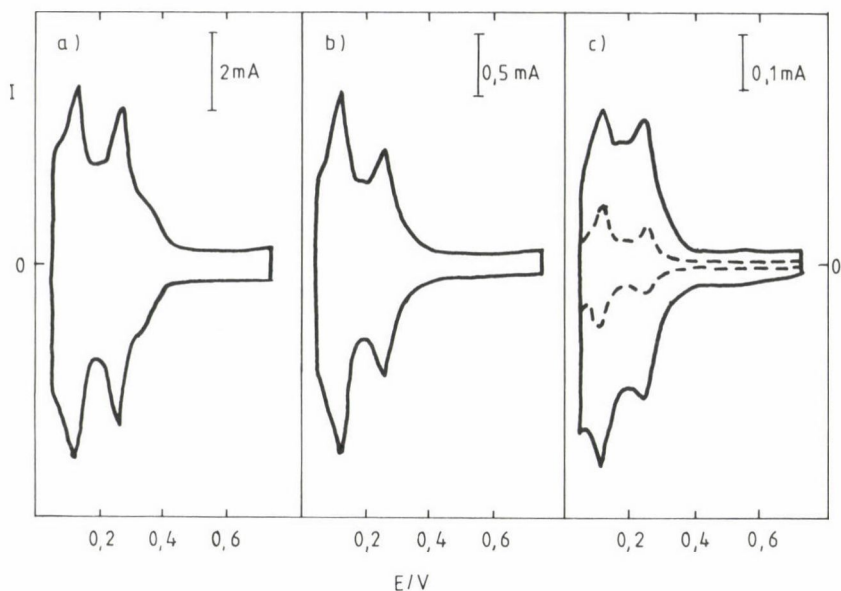
A platinázás körülményeinek hatását a platinázott elektrodok sajátosságaira régóta tanulmányozzák. Kezdetben a vizsgálatok az elektrodok külső megjelenésére, stabilitására (a bevonat esetleges lepergésére), a platinázás reprodukálhatóságára és főleg a valódi felület nagyságára irányultak. Potenciosztatikus körülmények között végzett platinázásokkal kimutatták a platinaléválás potenciáljának jelentős hatását a bevonat különféle tulajdonságaira. Az elektrodok voltammetriás viselkedésében azonban lényeges eltéréseket a közölt voltammogramok szerint nem tapasztaltak /25--28/.

Az előző részben láthattuk, hogy a platinaréteg szerkezete kinetikai okokból miért juthat szerephez a voltammetriás méréseknél. Most viszont azt kell alaposan szemügyre vennünk: valóban igaz-e, hogy a különböző módon előállított platinarétegek egyensúlyi hidrogénszorpciós sajátosságai között — a mennyiségi tényezőktől eltekintve — nincs számottevő különbség.

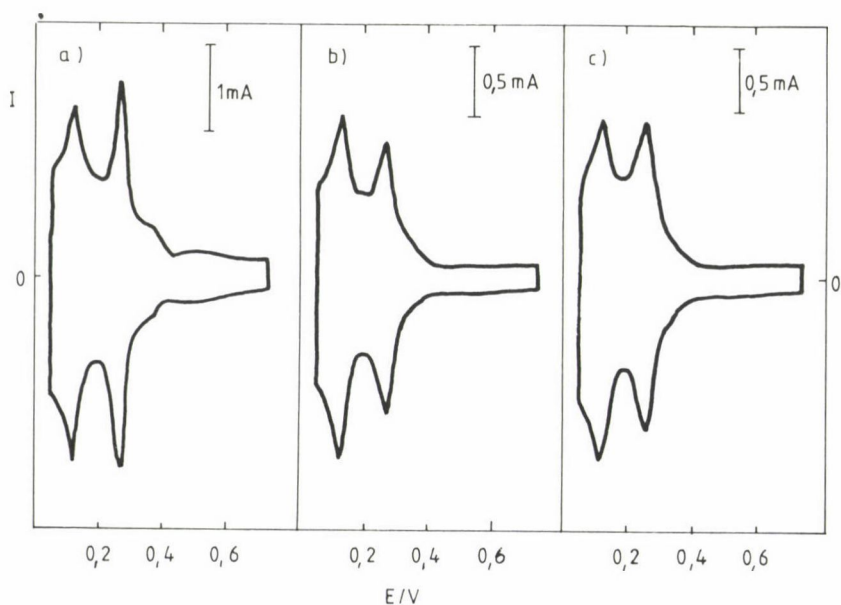
A 10., 11., 12. és 13. ábrán látható ciklikus voltammogramokat négy különböző platinázó oldatból (A, B, C, D, 1. táblázat) különböző áramsűrűséggel galvanosztatikusan leválasztott platinarétegek vizsgálatának eredményeként kaptuk.

Az ábrákon szereplő görbék egybevetéséből megállapíthatjuk, hogy az elektrodok voltammetriás viselkedése nagymértékben függ előállításuk körülményeitől; a platinázó oldat összetételétől és az alkalmazott áramerősségtől is. Csak a 10.a és a 11.b görbe hasonlít ahhoz, amit polikristályos plati-

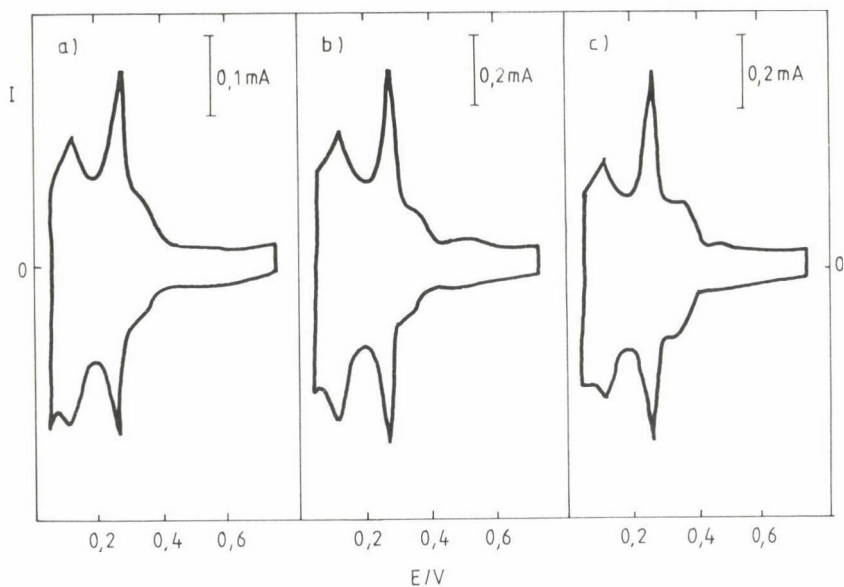




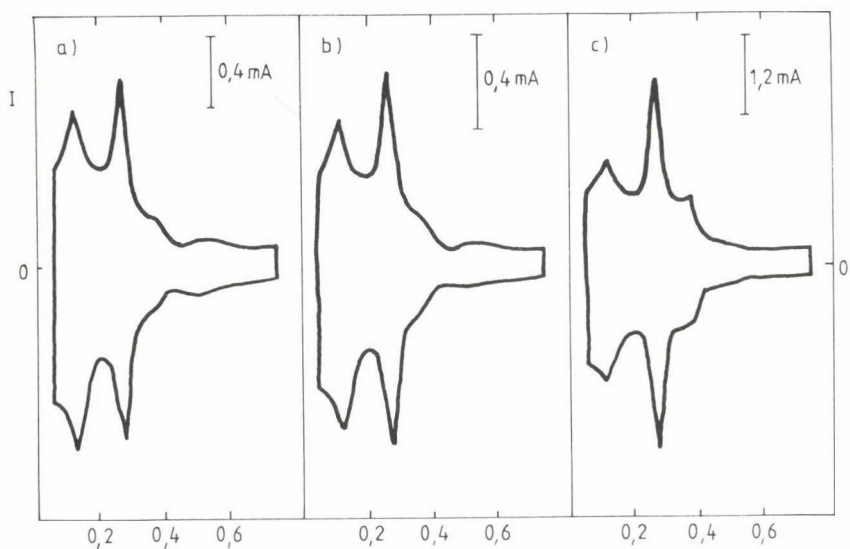
10. ábra. Pt/Pt-elektrod  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  oldatban felvett ciklikus voltammogramja az "A" jelű oldatból  $8 \text{ mA cm}^{-2}$  (a),  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  (b) és  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  (c) áramsűrűséggel történt platinázás után. Szaggatott görbével a sima Pt hordozó voltammogramja. A polarizáció sebessége  $20 \text{ mV s}^{-1}$



11. ábra. Pt/Pt-elektrod  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  oldatban felvett ciklikus voltammogramja a "B" jelű oldatból  $3 \text{ mA cm}^{-2}$  (a),  $0,75 \text{ mA cm}^{-2}$  (b) és  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  (c) áramsűrűséggel történt platinázás után. A polarizáció sebessége  $20 \text{ mV s}^{-1}$



12. ábra. Pt/Pt-elektrod  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  oldatban felvett ciklikus voltammogramja a "C" jelű oldatból  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  (a),  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  (b) és  $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$  (c) áramsűrűséggel történt platinázás után. A polarizáció sebessége  $20 \text{ mV s}^{-1}$



13. ábra. Pt/Pt-elektrod  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  oldatban felvett ciklikus voltammogramja a "D" jelű oldatból  $16 \text{ mA cm}^{-2}$  (a),  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  (b) és  $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$  (c) áramsűrűséggel történt platinázás után. A polarizáció sebessége  $20 \text{ mV s}^{-1}$

1. táblázat  
Platinázó oldatok

Oldat	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	HCL	HClO <sub>4</sub>	Pb(OAc) <sub>2</sub>
	mol dm <sup>-3</sup>			
A	7x10 <sup>-2</sup>	2	—	—
B	1x10 <sup>-2</sup>	1x10 <sup>-1</sup>	—	—
C	1x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-1</sup>	—	—
D	1,4x10 <sup>-3</sup>	4x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-1</sup>	—
E	1x10 <sup>-2</sup>	1x10 <sup>-1</sup>	—	6,5x10 <sup>-4</sup>

naelektród és 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alapoldat esetén megszokottnak tekinthetünk. (10.c ábrán szaggatott vonallal szereplő görbe a hordozóként használt sima polikristályos Pt-elektrod platinázás előtti voltammogramja.)

A bemutatott voltammogramok sokféleségét tekintve felmerülhet a kérdés, hogy az irodalomban a különféle platinázó receptek szerint készített, eltérő előéletű elektrodok voltammogramjai általában miért a 10/b. és 11/b. görbéhez hasonlítanak.

A válasz abban rejlik, hogy az irodalom szerint /29/ a tiszta, reprodukálható elektródfelület előállítása érdekében a platinaelektrodok bármilyen elektrokémiai vizsgálatát aktiváló előkezelésnek kell megelőznie.

Ez az aktiválás lényegében alapelektrolitban történő többszörös anódos-katódos polarizációt, potenciálciklizálást jelent. Egykristály elektrodokon végzett voltammetriás vizsgálatok eredményei kezdettől fogva felhívták a figyelmet arra, hogy az oxigénadszorpciós tartományra is kiterjedő ciklikus polarizáció a felület tisztításán kívül annak szerkezeti átrendeződését okozhatja /31–34/. Az elektrod felületének kristályszerkezete jól jellemezhető a ciklikus voltammogramok hidrogén adszorpciós-deszorpciós csúcsaival, ezeknek változása érzékenyen jelzi a felület átrendeződését. Nyilvánvaló, hogy ilyen átrendeződés platinázott felületeken is végbemehet. Ezt a jelenséget Clavilier mutatta be /35/ egy hagyományostól eltérő voltammetriás viselkedésű Pt/Pt-elektrod esetében.

Úgy tűnik tehát, hogy a platinázott, és általában a polikristályos platinafelületek megszokott voltammogramjait — és a hozzájuk kapcsolódó elképzelést a kétféle hidrogénadszorpciós helyről (gyengén és erősen kötődő hidrogén), melyeknek még az aránya is rendkívül jól reprodukálható — egy bizonyos felületelőkészítés következményének kell tekinteni. Ez a felületelőkészítés — korábban — váltakozó anódos-katódos polarizációt jelentett,

2. táblázat

A platinázások paraméterei

Oldat	Áramsűrűség* /mA cm <sup>-2</sup> /	Platinázás ideje /min/	$h_1/h_2^{**}$
A	8	5	1,14
	4	5	1,48
	2,5	20	1,07
B	3	5	0,86
	0,75	5	1,19
	0,4	15	1,01
C	4	30	0,66
	1	30	0,71
	0,4	30	0,55
D	16	10	0,85
	2	10	0,76
	0,5	60	0,54

\*Áram/geometriai felület.

\*\*A hidrogéndesorpció csúcsok magasságának aránya.  $h_1$  a gyengén,  $h_2$  az erősen kötött hidrogénhez tartozó csúcs magassága.

a voltammetriás mérések esetén pedig a voltammetriás mérésekben szokásos polarizációs sebességgel ( $\sim 10 \text{ mV s}^{-1}$ – $\sim 100 \text{ mV s}^{-1}$ ), a szokásos potenciálhatárok ( $\sim 50 \text{ mV}$ – $\sim 1300 \text{ mV}$ ) között, megfelelő ideig tartó ciklizálásból áll. Az előkészítés műveletét legtöbbször addig alkalmazták, míg a voltammogramok alakja már nem változott és előállt a megszokott, elfogadott görbe.

A 10–13. ábra voltammogramjain látható, hogy nemcsak a két fő hidrogén-csúcs arányában vannak jelentős különbségek, hanem a csúcsok száma is változik. A 2. táblázatban megadtuk a platinázás paramétereit és a két fő hidrogén-csúcs magasságának arányát ( $h_1/h_2$ ).

Clavilier és mtsai által kidolgozott módszerrel [36] széles körben vált lehetővé különböző kristályorientációjú platinafelületek megbízható elektrokémiai vizsgálata. Az eredmények szerint bizonyos platinafelületeken a hagyományosan kettősréteg-tartományként ismert, 0,4 V-nál pozitívabb potenciálon is reverzibilis elektroszorpció folyamatok játszódnak le. Amint az főleg a 11.a, 12.b és 13a ábrákon feltűnő, egyes esetekben platinázott elektródok voltammogramján is megjelennek ilyen folyamatra utaló hullámok kb. 0,5 V-nál, melyeket az egykristály elektródokon kapott eredmények ismerete nélkül valamilyen szennyeződés biztos jeleként értékelhetnénk.

Ezek a hullámok teljesen szimmetrikusak, és hasonlóak találhatók egyes jól definiált, magasabb Miller-indexű platinafelület voltammogramjain is. A hasonló voltammetriás viselkedés hasonló szerkezetet feltételez. A platinaleválás során kialakulhatnak az elektród felületén kisebb-nagyobb, bizonyos rendezettséget mutató területek, szigetek. Ezek keletkezésének valószínűségét, illetve eloszlását befolyásolják -- mint ezt láttuk -- a platinázás általunk vizsgált paraméterei.

### 3. Következtetések

A kísérleti eredmények azt tanúsítják, hogy

a) nincs univerzális a polikristályos platinafelületre jellemző voltammogram. A platinaelektródok elektroszorpciós tulajdonságait -- tehát nyilvánvalóan a felület kristályszerkezetét -- jelentősen befolyásolja az elektród előkészítése.

A mechanikai kezelés, a hőkezelés, az elektrolitba merítés mind olyan helyzetet hoznak létre, hogy lehetővé válik a szerkezet átrendeződése. Az előkészítés során a módszertől függően létrejön a felületnek egy olyan állapota, amely az előkészítés paramétereire is jellemző. Ez aztán mindaddig fennmaradhat, míg az elektród ismét átrendeződésre alkalmas körülmények közé kerül. A ciklikus voltammogramok felvétele közben, az oxigénadszorpciós tartományba polarizálva az elektródot, ilyen helyzet áll elő. Az, hogy az ilyenkor bekövetkező szerkezetváltozás milyen mechanizmus szerint megy végbe, nem egyértelmű. Egyes feltételezések szerint az oxidos felületen a platinaatomok elmozdulhatnak, de azt is figyelembe kell venni, hogy a potenciálciklizáláskor platinaatomok oldódhatnak, illetve válhatnak le újra, ami szintén átrendeződést eredményezhet.

A ciklikus polarizáció -- megfelelő potenciáltartományban -- maga is egy felületelőkészítési módszer, és hogy ennek paraméterei milyen jelentős hatással vannak a végeredményre, arra bizonyíték a hagyományos voltammogramok és a különböző, nagysebességű polarizációkkal kezelt elektródok különleges voltammetriás viselkedése közötti különbség /10--13/. Nem tekinthetjük tehát a polikristályos platinafelület valamilyen etalonjának a megszokott alakú voltammogramokat.

b) Nincs univerzális felületelőkészítés. A platinán adszorbeált szennyeződések elektrokatalitikus vagy elektrokémiai oxidációja (az aktiválás) ugyan tiszta felületet eredményez, de -- mint szó volt róla -- megváltoztathatja a kristályszerkezetet.



Az elmondottakból következik, hogy szigorúan véve nem beszélhetünk a sima polikristályos platina vagy platinázott platinán lejátszódó adszorpciós elektroszorpciós folyamatokat egyértelműen jellemző izotermákról, illetve ezek paramétereinek valamilyen jellemző értékeiről sem.

Az elektród előlétele, készítésének módja számottevő szerepet játszhat a különböző mennyiségi jellemzők értékének kialakulásában. Ugyanakkor az elektród azonos előkészítési módja esetén lehetőség van a különböző szorpciós jelenségek összehasonlítására, de tudnunk kell, hogy következtetéseink érvényének — a tárgyalt okok miatt — bizonyos korlátai vannak.

### III. Perklorát-ionok elektrokatalitikus redukciója

#### 1. A jelenség

Elektrokémiai vizsgálatokban perklórsavat vagy nátrium-perklorátot gyakran használnak alapelektrolitként. A más savas alapelektrolitokból ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) képződő anionokhoz képest a  $\text{ClO}_4^-$ -ionok viszonylag gyengén adszorbeálódnak, így különösen savas közegben végzett elektroszorpciós vizsgálatoknál jut szerephez a perklórsav.

A perklórsav alapelektrolitként történő felhasználása természetesen azon a hallgatóságos feltételezésen alapul, hogy stabil rendszerről van szó, és a perklorátionok a vizsgált potenciálintervallumban semmiféle reakcióban nem vesznek részt. E feltételezés a tapasztalatok alapján hosszú időn keresztül jogosnak tűnt, annak ellenére, hogy majdnem minden felhasználó tisztában volt azzal, hogy vizes közegben termodinamikai értelemben a perklorátionok a hidrogén- és az oxigénleválás közötti potenciálintervallumban korántsem tekinthetők stabil képződménynek. Mint ezt a 3. táblázatban feltüntetett reakciókhoz tartozó standardpotenciál-értékek is tükrözik, termodinamikai megfontolások alapján a  $\text{ClO}_4^-$ -ionok redukcióját várhatnánk savas közegben, az oldatba merülő hidrogénelektroddhoz képest meglehetősen nagy pozitív potenciálokon is.

Az elmúlt egy-két évtizedben egyre több olyan megfigyelés, kísérleti eredmény tűnt fel az irodalomban, amely kétségesse tette annak a feltevésnek a jogosságát, hogy a lehetséges reakciók kinetikai gátlásai miatt a perklorátionok redukciójával nem kell számolni.

$\text{ClO}_4^-$ -ionok ródiumozott és platinázott elektródon bekövetkező elektrokatalitikus redukciójára vonatkozó első információk — mint már említettük — Vaszina és Petrij nevéhez fűződnek [21/.



### 3. táblázat

Reakció	$E^0$ (V)
$\text{ClO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \longrightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
$\text{ClO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,15
$\text{ClO}_2 + \text{e} \longrightarrow \text{ClO}_2^-$	0,93
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{HClO}_2$	1,27
$\text{HClO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \longrightarrow \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1,64
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2 \text{e} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,50

A hetvenes években egyértelműen igazolódott, hogy WC és Pt porokon molekuláris hidrogénnel elektrokémiai úton is lejátszódik a redukciós folyamat /36, 37/.

Spanyol kutatók Ir és Ru elektródokon ciklikus voltammetriás vizsgálatokkal igazolták, hogy e fémeken is lejátszódik a  $\text{ClO}_4^-$ -ionok redukzív átalakulása /38, 39/.

Mindezek alapján arra lehetne gondolni, hogy komoly kétségek merültek fel a  $\text{HClO}_4$  alapelektrolitként történő alkalmazásával kapcsolatban különösen akkor, ha nemesfém elektródokon lejátszódó folyamatok vizsgálatáról van szó.

Sajnos korántsem ez a helyzet, a tudományos közvélemény egyszerűen nem akart tudomást venni a  $\text{ClO}_4^-$  redukciós folyamatairól. Ennek egyik legszembe-tűnőbb példáját a már említett Rh egykristályokkal végzett vizsgálatok kapcsán tapasztalhattuk, jóllehet a nyolcvanas évek végén már köztudott volt, hogy a ródiumozott elektródokon nagyságrendekkel nagyobb sebességgel játszódik le a redukció, mint a platinán. Feltételezhető volt, hogy a folyamat az adszorbeált  $\text{ClO}_4^-$ -ionok és a hidrogénatomok részvételével a hidrogénadszorpció tartománynak megfelelő potenciálokon következik be. Ennek ellenére a Rh egykristálylapokon  $\text{HClO}_4$  alapelektrolitban felvett voltammogramokon tapasztalható torzulásokat sokáig nem hozták összefüggésbe a  $\text{ClO}_4^-$ -ionok redukciójával. Csak az elmúlt években sikerült bebizonyítani, hogy a szabálytalan voltammetriás viselkedés egyértelműen magyarázható, ha tekintetbe vesszük a redukciós folyamatot /22, 24/.

A ródiumhoz hasonlóan platina esetében sem merült fel az irodalomban, hogy  $\text{HClO}_4$  alapelektrolitban felvett voltammetriás görbék alakját a redukciós folyamat befolyásolhatja.

Az előzőekben ismertetett kísérleti eredmények alapján viszont várható volt, hogy -- különösen platinázott platinaelektródok esetében -- perklorát

alap adatokban voltammetriás, de más tranziens vizsgálatok során is beleüt-  
közünk az anionok redukciója következtében fellépő anomális jelenségekbe.

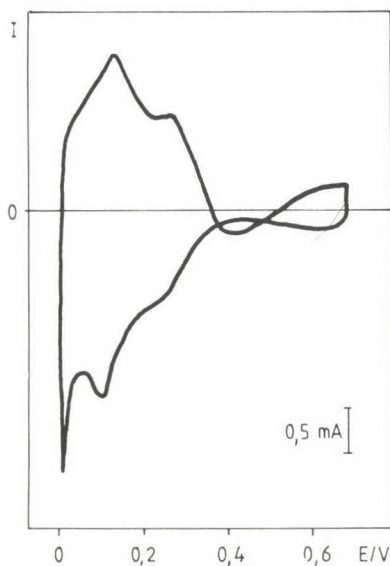
#### A) A voltammetriás görbék torzulása

A 14. ábrán egy Pt/Pt-elektród  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban készült ciklikus voltammogramja látható. A megszokott voltammogramoktól eltérően ezen az ábrán 300 és 500 mV között, a görbe anódos ágában negatív áram figyelhető meg. A görbe katódos szakasza ugyanebben a potenciáltartományban a megszokott képet mutatja. 400 mV-nál az  $1 \text{ mV s}^{-1}$  sebességgel pozitív irányba történő polarizáció hatására nagyobb negatív áram folyt az elektródon, mint az ellenkező irányú polarizációkor.

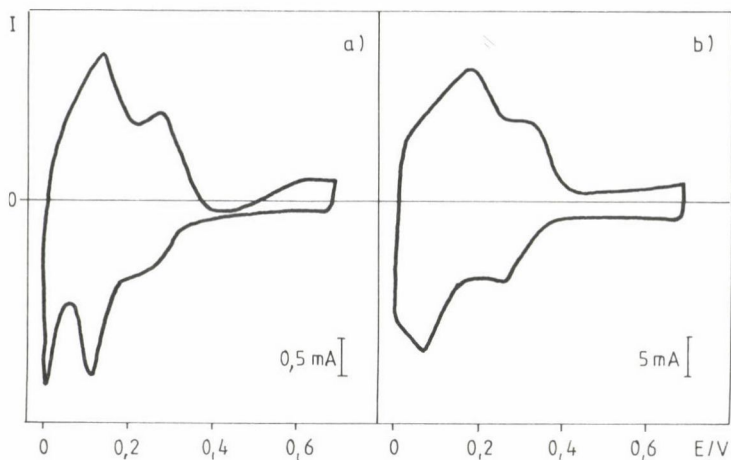
Ez, a  $\text{HClO}_4$  alap adatokban, az egyes elektródok esetében különböző mértékben jelentkező szokatlan voltammetriás viselkedés a mérési paraméterek megfelelő megválasztásával általában reprodukálható.

A különböző paraméterek hatását az alábbiakban foglalhatjuk össze.

a) Lényeges paraméter a potenciálváltoztatás sebessége. A 15. ábrán ugyanazon elektród  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban  $1 \text{ mV s}^{-1}$  (a) és  $10 \text{ mV s}^{-1}$  (b) se-



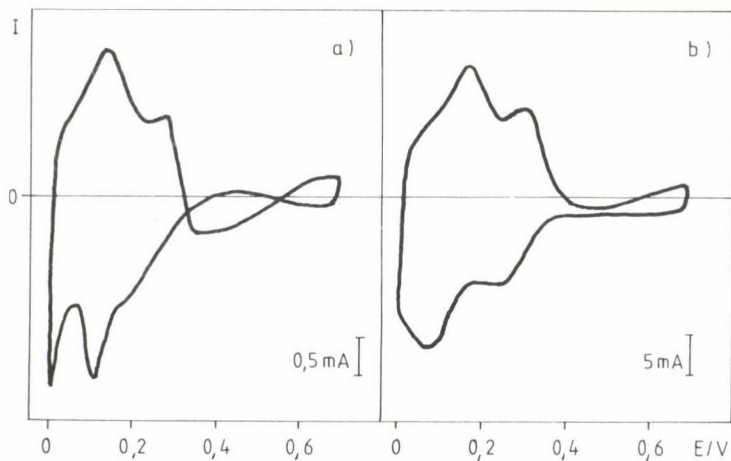
14. ábra. Pt/Pt-elektród ciklikus voltammogramja  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban.  
Potenciálhatárok: 0–0,7 V. A polarizáció sebessége:  $1 \text{ mV s}^{-1}$



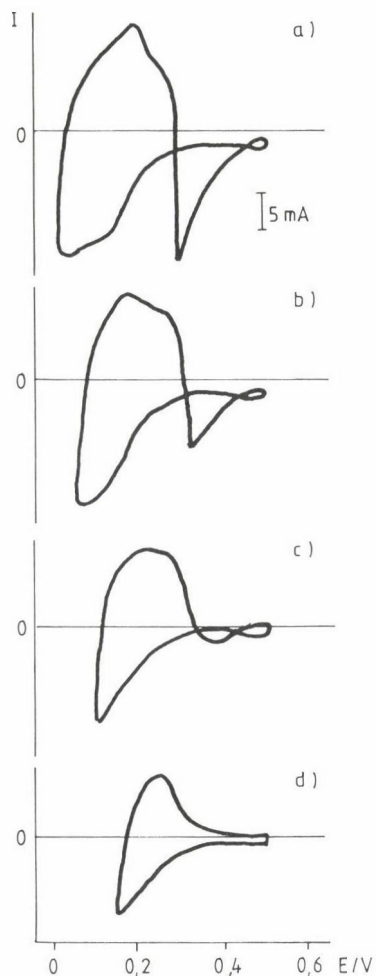
15. ábra. Pt/Pt-elektrod ciklikus voltammogramja 1 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{HClO}_4$ -ban.  
A polarizáció sebessége: 1  $\text{mV s}^{-1}$  (a), 10  $\text{mV s}^{-1}$  (b)

sebességgel felvett voltammogramjai láthatók. Kellően gyors potenciálváltoztatás esetén a jelenség már nem tapasztalható.

b) Az anódos polarizáció közben mérhető negatív áram nagysága függ a perklórsavoldat koncentrációjától. A 16. ábrán 2,5 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{HClO}_4$ -ban



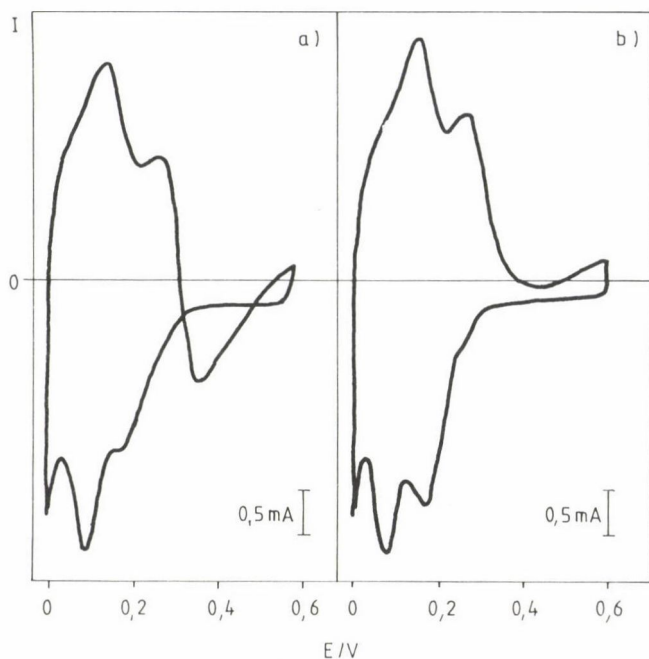
16. ábra. Pt/Pt-elektrod ciklikus voltammogramja 2,5 mol  $\text{dm}^{-3}$   $\text{HClO}_4$ -ban.  
A polarizáció sebessége: 1  $\text{mV s}^{-1}$  (a), 10  $\text{mV s}^{-1}$  (b)



17. ábra. Ciklikus voltammogramok 1 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>-ban.  
 Katódos potenciálhatár: 0 mV (a), 50 mV (b), 100 mV (c), 150 mV (d)

1 mV s<sup>-1</sup> (a) és 10 mV s<sup>-1</sup> (b) polarizációs sebességgel készült voltammogramok szerepelnek. (Az elektród megegyezett az előző mérésben használttal.)

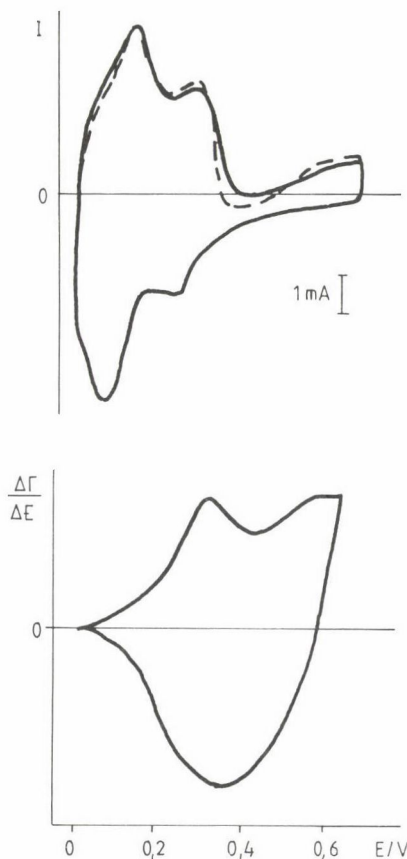
c) A 17. ábrán látható, hogy a negatív áramcsúcs (hullám) nagysága függ a katódos potenciálhatár értékétől is. Az tapasztalható, hogy 1 mol dm<sup>-3</sup> perklórsav oldatban ugyanazon elektród ciklikus voltammogramjain a katódos potenciálhatárt növelve fokozatosan csökkent, majd 150 mV kezdőpotenciálnál eltűnt a negatív áram.



18. ábra. Voltammogram  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban (a) és  $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$  tartalmú  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban. A polarizáció sebessége:  $0,4 \text{ mV s}^{-1}$

d) Adszorbeálódó anionok már kis koncentrációban jelentős hatást gyakorolnak a redukciós folyamatra. Erősen adszorbeálódó  $\text{Cl}^-$  ionok csökkentik a perklórsavban készült voltammogramok anódos szakaszában észlelhető redukciós hullámot. Mint a 18. ábrán látható, már  $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  koncentrációban jelen levő  $\text{Cl}^-$  is elegendő a redukció jelentős inhibíciójához.

A  $\text{HSO}_4^-$  ionok hasonlóképpen befolyásolják a redukciót. A 19. ábrán  $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  S-35-tel jelzett szulfátiont tartalmazó  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban készült voltammetriás és voltradiometriás mérés eredménye szerepel. A szaggatott vonallal rajzolt görbe a szulfátmentes perklórsavban készült voltammogram anódos ága. A voltammogramokról és a szulfát jelenlétében felvett  $\Delta I/\Delta E$  görbéből látható, hogy a  $\text{HSO}_4^-$  ionok adszorpciója együtt jár a redukciós áram csökkenésével.

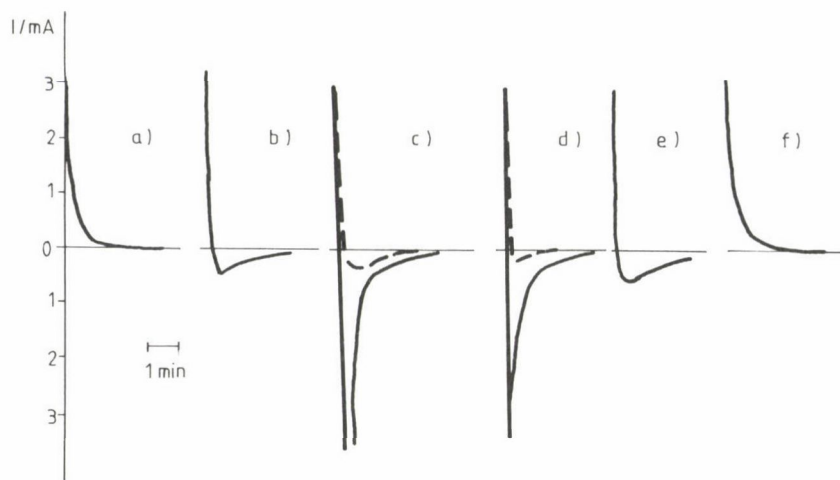


19. ábra. Pt/Pt-elektrod ciklikus voltammetriás (a) és differenciális voltradiometriás (b) görbéje  $3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  jelzett  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tartalmú  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban. Szaggatott vonallal: voltammogram anódos szakasza  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -mentes perklórsavban. A polarizáció sebessége:  $0 \text{ mV s}^{-1}$ .  $\Delta \Gamma / \Delta E$  önkényes egységben

B) A redukció megnyilvánulása potenciálugrást követő tranziens folyamatban

A 20. ábrán potenciálugrásokat követő áramtranzienst mutatunk be. Látható, hogy  $0 \text{ mV}$ -ról  $200$  és  $800 \text{ mV}$  közötti potenciálra polarizálva az elektrodot negatív áramot kaptunk, amely azután néhány perc elteltével közel  $0$ -ra csökkent.  $350$  és  $600 \text{ mV}$  között (20.c és 20.d) a kezdeti áramsűrűség rendkívül nagy, ez azonban  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hatására, az előző eredményekkel összhangban, drasztikusan csökken. A 20.c és 20.d ábrán szaggatott vonallal raj-



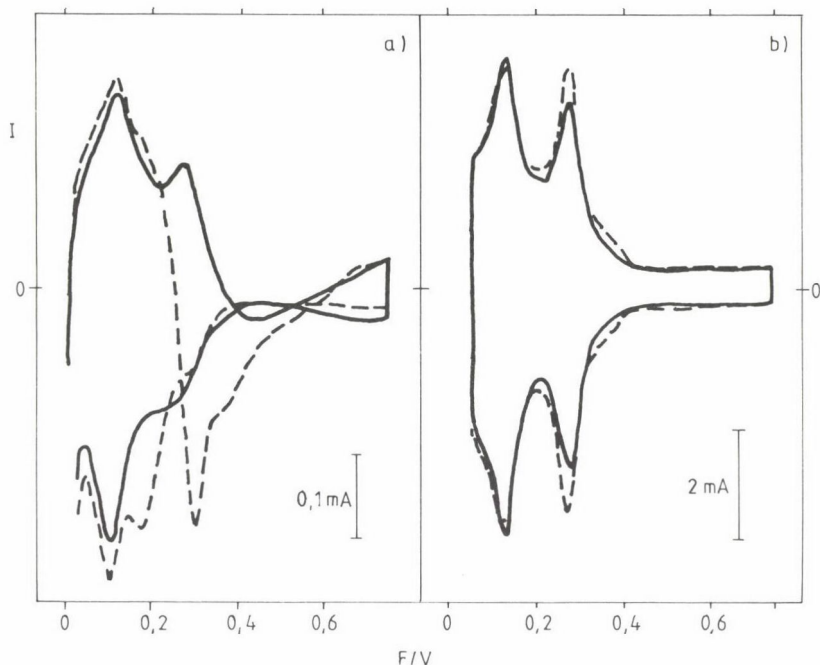


20. ábra. Pt/Pt-elektrodon átfolyó áram változása  $2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$  oldatban potenciálugrást követően: 0 mV-ról 200 mV-ra (a), 250 mV-ra (b), 350 mV-ra (c), 600 mV-ra (d), 800 mV-ra (e) és 900 mV-ra (f)

zolt görbét kaptuk  $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  koncentrációt eredményező mennyiségű kénsav és perklórsavas alapoldathoz történt adagolása után. Első pillanásra meglepő, hogy a 200 mV-ra történő potenciálugráskor nem tapasztalható negatív áram — azaz redukció. Ha viszont arra gondolunk, hogy a hidrogén adszorpciója ugyanúgy gátolhatja a redukciót, mint az anionoké, akkor nagyon is természetes, hogy növekvő hidrogénadszorpciónál (azaz csökkenő potenciálnál) a reakció sebessége jelentősen csökken.

### C) Az elektród anódos előkezelésének hatása a redukcióra

Az, hogy a kérdéses redukció milyen mértékben jelenik meg a voltammogramokon, jelentős mértékben függ a platinázott elektród előéletétől. Így ciklikus voltammetriás vizsgálatoknál fontos tényező, hogy mekkora a potenciál-ciklus felső határa. Frissen platinázott platinaelektrodd  $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -oldatban kapott voltammogramját tüntettük fel a 21.a ábrán. Ugyanezt az elektródot 0,05–1,4 V között ötször ciklizáltuk  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  alap-elektrolitban  $20 \text{ mV s}^{-1}$  sebességgel. E kezelés után a 21.b ábrán feltüntetett voltammetriás görbét kaptuk  $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$  jelenlétében, azaz a redukció sebessége jelentős mértékben csökkent. E vizsgálat eredménye némi fényt vet arra, hogy évtizedeken keresztül miért nem észleltek redukciós folyamatot platinázott elektródokon  $\text{HClO}_4$  oldatokban. Az irodalomban leírt



21. ábra. Frissen platinázott elektród voltammogramjai (szaggatott vonal) és ugyanezen elektród voltammogramjai 0,05–1,40 V közötti ciklikus polarizációk után (folyamatos vonallal)  $3 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HClO}_4$ -ban (a) és  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ban (b). A polarizáció sebessége:  $1 \text{ mV s}^{-1}$  (a),  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (b)

platinázási eljárások szerint a platinázás befejezése után az elektródot tiszta alapoldatban (pl.  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) többszöri anódos-katódos polarizációnak kell alávetni. A 21.a és 21.b ábra összehasonlításából következik, hogy az anódos kezelés a redukcióban tapasztalható elektrokatalitikus aktivitás jelentős csökkenését eredményezi.

## 2. A jelenség értelmezése

Az előzőekben leírt eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy platinázott platinaelektród  $\text{HClO}_4$ -ban, pozitív irányba történő (anódos) polarizációjakor, az elektród voltammogramján a kettősréteg-szakasznak megfelelő potenciáltartományban, redukciós folyamat játszódik le. Ugyanezen folyamat nem vagy lényegesen kisebb sebességgel következik be, ha a megfelelő potenciálértékekhez pozitív irányból polarizáljuk az elektródot vagy az előzőleg nem volt 150 mV potenciálnál negatívabb értékre polarizálva.

A redukciót, feltehetően az adszorpció versengés következtében, gátolja az adszorbeált hidrogén és az erősen adszorbeálódó  $\text{Cl}^-$  vagy a gyengébben adszorbeálódó  $\text{HSO}_4^-$ -ionok jelenléte. Mindez azt mutatja, hogy a reakcióban részt vevő molekula vagy ion rendkívül gyengén, de adszorbeálódik a platina felületén. E sajátságok lényegében megfelelnek annak, amit a  $\text{ClO}_4^-$ -ionoktól elvárnánk.

Felmerülhet a kérdés, hogy az észlelt redukciós folyamat nem tulajdonítható-e az oldatkészítéshez felhasznált tömény perklórsavban jelen lévő valamilyen redukálható szennyezésnek, ugyanis abból, hogy a redukció sebessége ugyanazon elektródon nő a perklórsav koncentrációjának növelésével, erre is lehetne következtetni.

Az utóbbi feltevésnek viszont az mond ellent, hogy frissen platinázott elektródok esetén a redukciós áramsűrűség olykor  $5\text{--}10 \text{ mA cm}^{-2}$  értéket is elér. Ekkora áramsűrűséget az elképzelhető kis koncentrációkban jelen levő szennyezők elektród felé irányuló transzportjának lassúsága miatt nem tulajdoníthatunk a szennyezők redukciójának, a redukálódó anyag tehát csak a  $\text{ClO}_4^-$  lehet.

A perklorátionok rendkívül gyenge adszorpciója magyarázza a redukciós folyamat különleges sajátosságait:

-- A  $\text{ClO}_4^- + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$  reakcióban keletkező kloridionok erősen adszorbeálódnak, így leszorítják a perklorátionokat a felületről. Ez az oka, hogy a potenciálugrásokot követően a nagy sebességgel folyó redukció rövid idő alatt leáll (l. 20. ábra).

-- A perklórsav oldatban eleve jelen levő klorid- és szulfátionok adszorpciója eredményezi, hogy redukció csak a voltammogramok anódos szakaszán tapasztalható. (A felhasznált analitikai tisztaságú koncentrált perklórsavban a  $\text{Cl}^-$  és a  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentrációja 0,001%-nál kisebb. Ha  $10^{-4}\%$ -ot tekintünk, akkor is  $1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HClO}_4$  oldatban a két ion koncentrációja  $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  nagyságrendű lesz.) A hidrogénszakaszban ezek az anionok deszorbeálódnak, az adszorbeált hidrogén mintegy megvédi a felületet, majd a hidrogén gyors deszorpciója után a visszamaradó aktív platinafelületen beindul a perklorát redukciója. A keletkező  $\text{Cl}^-$  és az oldatból a felületre diffundáló anionok azután rövid idő alatt újra blokkolják a felületi platinaatomokat. Az adott körülmények között 350–400 mV potenciálon egyensúlyi állapotban az elektród olyan mértékben van a  $\text{ClO}_4^-$ -nél erősebben adszorbeálódó anyagokkal borítva, hogy a redukció nem játszódhat le. Ez az oka, hogy a voltammogramok katódos ágában a redukciós reakció nem észlelhető. A platinafelület  megtisztításá-

hoz, mint a 17. ábrán látható, bizonyos ideig legalább 150 mV-nál negatívabb potenciálra kell az elektródot polarizálni.

A perklorátionok platinaelektródon tapasztalt redukciója tökéletesen egybevághat a már említett korábbi kísérleti eredményekkel. A perklorosavas oldatokban végzett voltammetriás vizsgálatok során azonban általában nem számolnak ezzel a folyamattal. Legtöbbször, főleg sima platinaelektródokon, nagy polarizációs sebességeket alkalmazva valóban nem észlelhető semmi jele a voltammogramokon a perklorát instabilitásának. A bemutatott eredmények azonban felhívják a figyelmet arra, hogy ennek ellenére figyelembe kell venni a redukciót hígabb,  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  oldatokban is. Ennek ugyanis közvetett hatása is lehet. Nevezetesen, a keletkező  $\text{Cl}^-$ -ionok miatt a perklorosav alapelektrolit tisztasága rövid használat után kétségesse válik, és nem (vagy csak rendkívül gyengén) adszorbeálódó aniont tartalmazó alapelektrolitként való alkalmazását célszerű felülvizsgálni.

### 3. Voltammetriás viselkedés és katalitikus aktivitás

A II. részben láttuk, hogy voltammetriás viselkedés szempontjából a különböző módon előállított platinázott elektródok rendkívül eltérő módon viselkedhetnek. Az eltérő viselkedést az elektródok különböző szerkezetével magyarázhatjuk.

Természetesnek látszik az a feltevés, hogy a különböző szerkezetű platinázott elektródokon az elektrokatalitikus reakciók — így a  $\text{ClO}_4^-$ -ionok redukciójának — kinetikája más és más lesz, azaz feltételezhető, hogy indifferens alapelektrolitban — például  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ben — különböző voltammetriás viselkedésű platinázott elektródok esetében a voltammetriás görbék  $\text{ClO}_4^-$ -ionok okozta torzulása is más és más lesz. Szerencsés esetben még bizonyos korrelációt is várnánk, az egyes voltammetriás csúcsok helyzete és nagysága, valamint az elektrokatalitikus redukció sebessége vagy más paramétere között.

Mint arról az előzőekben már többször szó volt, a platinázott platinaelektród szerkezetének kérdését lényegében két aspektusból vizsgálhatjuk. Az egyik az, amikor a platinázott réteg makrostruktúrájának hatását tekintjük. A makrostruktúrán a rétegre jellemző porozitást, a pórusok, rések, hézagok nagyságát, eloszlását, a réteget alkotó szemcsék elrendeződését kell értenünk.

Egy ilyen rendszer esetében beszélhetünk külső és belső felületről attól függően, hogy a felület vizsgálatára, a felület nagyságának jellemzésére milyen mérőeszközt, molekulát használunk.



A hidrogénadszorpción keresztül történő felületmérésnél feltehetően minden olyan felületelemet vizsgálataink körébe tudunk vonni, amely az elektrolittal érintkezik. Nagyobb méretű molekulák esetén már korántsem lehet ilyen egyszerű a helyzet, hiszen elképzelhetők olyan pórusok, amelyekbe a felületmérésre felhasznált molekula már nem fér be, így a pórus belső felülete már hozzáférhetetlen lesz az adott molekulafajta számára akár egyensúlyi, akár valamilyen más reakcióról van szó.

A hidrogénadszorpció révén tanulmányozott felület szerkezetének egy másik aspektusával, a mikrostruktúrával ismerkedhetünk meg az I. részben. A voltammetriás görbéken megjelenő csúcsok számából és helyzetéből a felületet alkotó különböző kristályfelületek (lépcsős felületek) minőségére és viszonylagos mennyiségére következtethetünk.

Ha az elektrokatalitikus hatás és a felület szerkezete közötti kapcsolat kérdését feszegetjük, akkor elsősorban a mikroszerkezetet kell figyelembe venni, de tudnunk kell, hogy a makroszerkezet bizonyos sajátosságai jelentős mértékben módosíthatják a kísérleti eredményeket. Például hiába rendkívül kedvező a mikrostruktúra valamilyen katalitikus reakció számára, ha a platinaréteg makroszerkezete olyan, hogy a vizsgált molekula — például a pórusok mérete — miatt nem fér hozzá a felülethez.

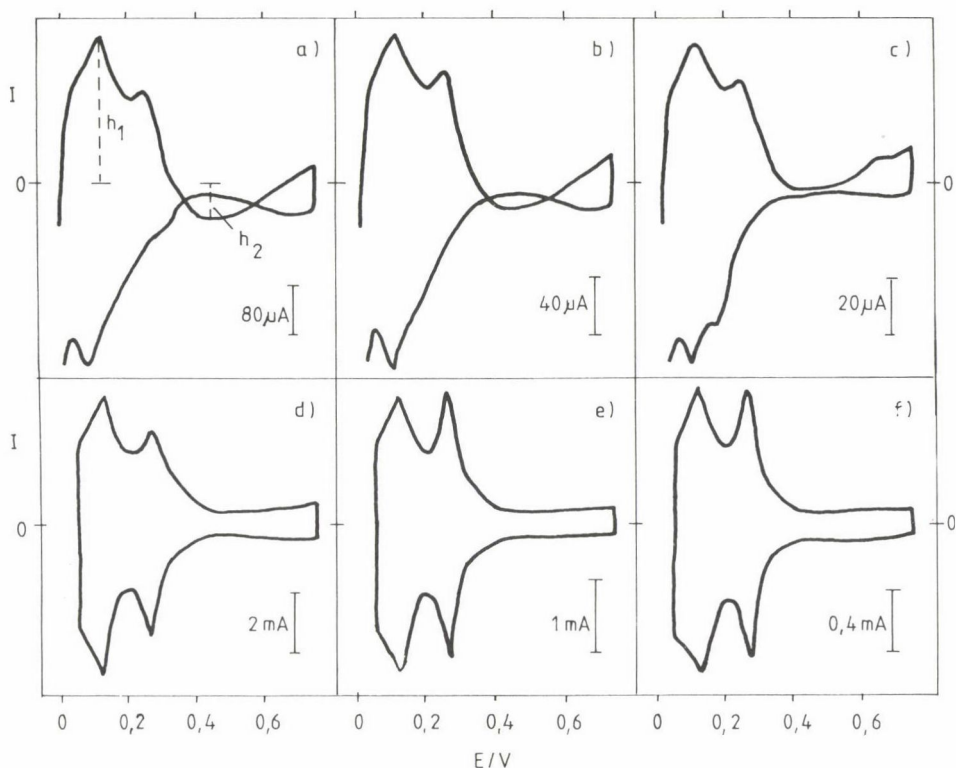
#### A) Platinázás módja és a katalitikus aktivitás közötti kapcsolat

A különböző módon előállított platinázott platinaelektrodok  $\text{ClO}_4^-$ -ionok redukciójában tanúsított katalitikus aktivitásának összehasonlítása érdekében valamilyen jól definiált vizsgálati módszert kellett kidolgozni, amely az elektród elkészültétől kezdve minden esetben ugyanazon lépések sorozatát foglalja magában, függetlenül attól, hogy a platinázásnál a körülmények igen eltérőek voltak /40/.

Mindenekelőtt arra kellett különös hangsúlyt fektetni, hogy a felület oxidációját elkerüljük, mert az — mint azt az előzőekben láttuk — a mikroszerkezet számottevő változását vonhatja maga után. Ügyelni kellett tehát arra, hogy az elektród potenciálja 750 mV-nál pozitívabb értéket sohase érjen el.

A 22., 23., 24. és 25. ábrák különböző elektrodok  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ben és  $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$  oldatban felvett voltammetriás görbéinek összehasonlítására nyújtanak lehetőséget.

A különböző elektrodok redukcióban tanúsított aktivitásának összehasonlítható jellemzésére a torzítási tényezőt vezettük be. A torzítási tényező a



22. ábra. Platinázott platinaelektrodok voltammetriás görbéi 3 mol dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> (a, b és c; futtatási sebesség 1 mV s<sup>-1</sup>) és 0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldatban (d, e, és f; futtatási sebesség 20 mV s<sup>-1</sup>). Platinázás A oldatban 6 mA cm<sup>-2</sup> (a, d); 4 mA cm<sup>-2</sup> (b, e) és 3 mA cm<sup>-2</sup> (c, f) áram-sűrűséssel

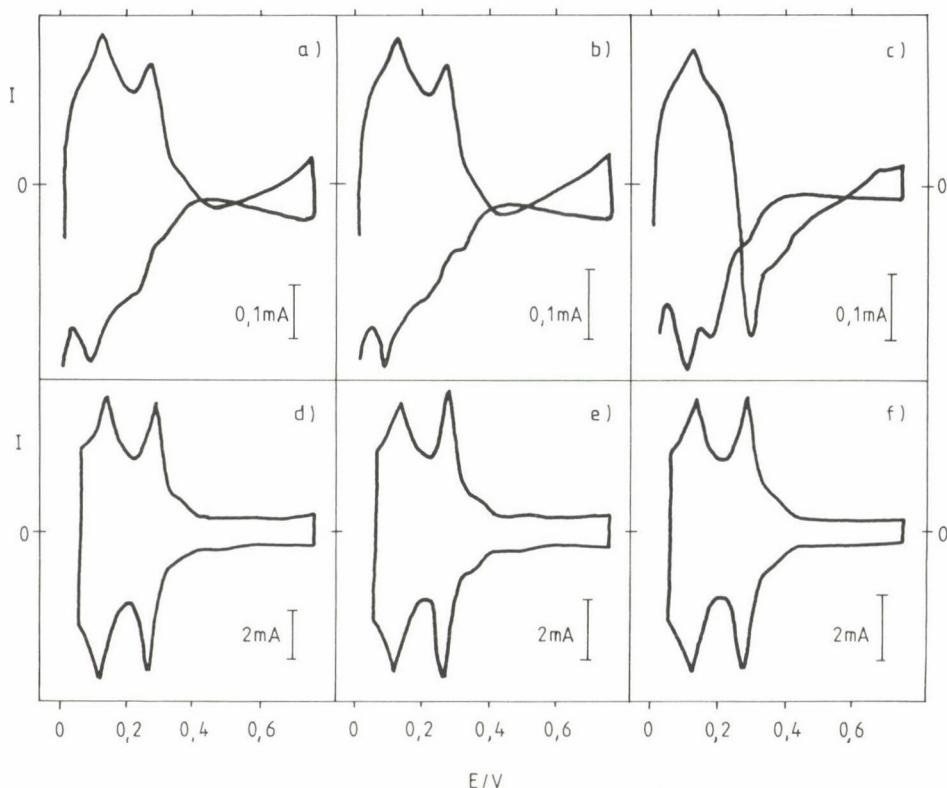
perklórsavban felvett voltammogram anódos szakaszán jelentkező első hidrogéncsúcs magassága ( $h_1$ , 22.a ábra) és a perklorát redukciót tükröző áramcsúcs ( $h_2$ , 22.a ábra) abszolút értékének hányadosa ( $TT = |h_1|/|h_2|$ ).

A torzítási tényező számszerűen jellemzi a voltammogram ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ionok redukciója okozta torzulását.

A 22–25. ábrákon feltüntetett görbék összehasonlításából és a számszerű adatokat összefoglaló 4. táblázat alapján levonható legfontosabb következtetések az alábbiak:

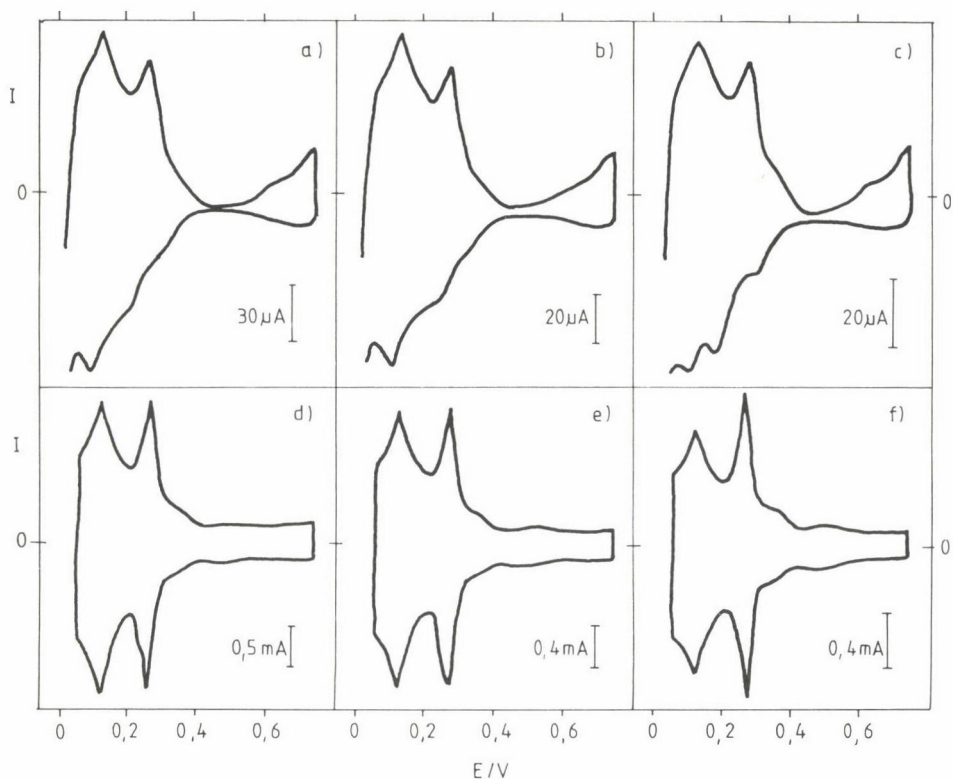
a) A perklorátionok redukciós csúcsának magassága jelentős mértékben függ a platinázás módjától. A torzítási tényező értéke 0,07 és 1,32 között változik. A platinázó oldat összetételét kell a legfontosabb paraméternek tekintenünk. (Az E oldatból leválasztott platina a leválasztásokra alkalma-





23. ábra. Voltammetriás görbék "B" platinázó oldatban  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  (a, d);  $3 \text{ mA cm}^{-2}$  (b, e) és  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  (c, f) áramsűrűséggel előállított platinázott platinaelektrodok esetén. Egyéb adatokat illetően l. a 22. ábra feliratát

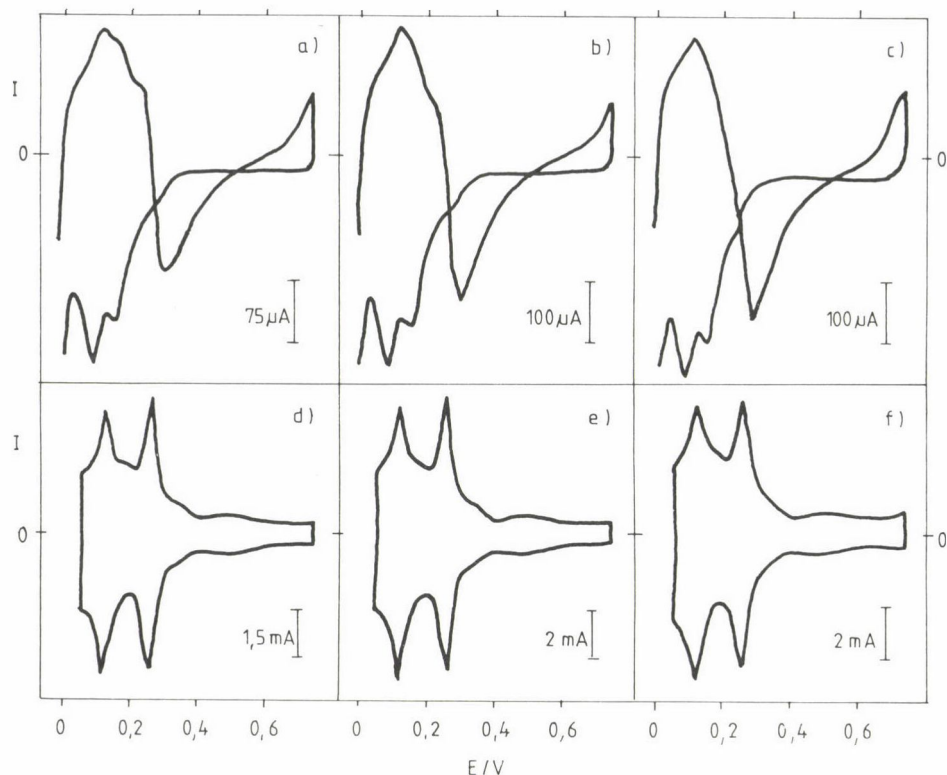
zott valamennyi áramsűrűség-értéknél hatékony katalizátornak bizonyult, míg D oldat esetében a megfelelő voltammogramokon minden esetben csak egy viszonylag kis púp jelezte a perklorátionok redukcióját.) Az elektrokatalitikus viselkedés bizonyos mértékig a leválasztásnál alkalmazott áramsűrűségtől is függ, de e függés jellege különböző lehet a különböző összetételű platinázó oldatoknál. Így B, D és E oldatok esetén a leválasztás áramsűrűségének növelése a  $\text{ClO}_4^-$  redukciójára jellemző csúcs magasságának csökkenését eredményezi, míg A oldat esetén pontosan az ellenkezője történik. Másrésről B oldat esetén az áramsűrűség hatása igen kifejezett, ezzel szemben D oldat használatakor a változások nem túl jelentősek. A bemutatott eredményekből levonható legfontosabb tanulság az, hogy a várakozások ellenére a  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  oldatban felvett, az elektród mikrostruktúráját tükröző voltammogramok alakja és az elektródok  $\text{ClO}_4^-$  redukcióban tanúsított aktivitása



24. ábra. Voltammetriás görbék "D" platinázó oldatban  $8 \text{ mA cm}^{-2}$  (a, d);  $4 \text{ mA cm}^{-2}$  (b, e) és  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  (c, f) áramsűrűséggel előállított platinázott platinaelektrodok esetén. Egyéb adatokat illetően l. a 22. ábra feliratát

között — legalábbis a rendelkezésre álló adatok alapján — nem mutatkozik semmiféle összefüggés.

Ezt nagyon jól illusztrálja a bemutatott kísérleti anyagból vett két példa. A 24.e és a 25.f ábrákon bemutatott  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ -ban felvett voltammogramok nagyon hasonlóak. Ugyanezen a két elektródon a redukció sebessége számottevően eltér egymástól, mint azt a 24.b és a 25.c ábrákon szereplő görbék tanúsítják. Hasonló példaként szolgálhat a B oldatból, különböző áramsűrűséggel végzett platinázás révén előállított elektrodok összehasonlítása. A 23.d, e, f ábrák tanúsága szerint  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  oldatban felvett voltammogramok alakja nagyon hasonló ezeknél az elektródoknál. Jóllehet — mint ezt a 23.a, b, c ábrák szemléltetik — a  $\text{ClO}_4^-$  redukcióra nézve nagyon eltérő a viselkedésük.



25. ábra. Voltammetriás görbék "E" platinázó oldatban  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  (a, d);  $3 \text{ mA cm}^{-2}$  (b, e) és  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  (c, f) áramsűrűséggel előállított platinázott platinaelektrodok esetén. Egyéb adatokat illetően l. a 22. ábra feliratát

Jogosan merülhet fel az a kérdés, hogy a voltammetriás viselkedés és a katalitikus aktivitás közötti valódi kapcsolatot esetleg a makrostruktúra hatása fedi el. Erre a kérdésre viszonylag egyszerűen lehet választ adni, ha azt vizsgáljuk, hogy milyen szerepet játszik a durvasági tényező a katalitikus aktivitás és a voltammetriás viselkedés viszonyában.

#### B) A durvasági tényező hatása

Az alkalmazott galvanosztatisztikus platinázási technika esetén a durvasági tényező növelésének legegyszerűbb módja a platinázási idő, azaz a leválasztott platina mennyiségének növelése. Belátható, hogy az egyre növekvő vastagságú platinaréteg makroszerkezete mind bonyolultabb lesz, egyre több nehezen hozzáférhető felületi hely alakul ki, tehát ha a katalitikus hatásban

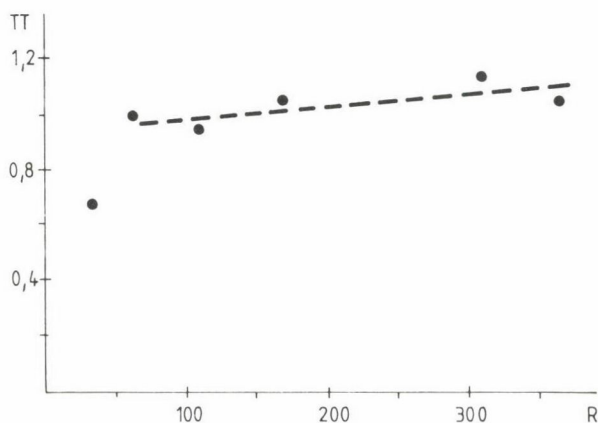
#### 4. táblázat

Elektrodok készítmódja és a torzítási tényező (TT) kapcsolata

Oldat	Áramsűrűség mA cm <sup>-2</sup>	Leválasztás időtartama min	TT	Voltammetriás görbe helye (ábra száma)	
				HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
A	6	30	0,23	22/a	22/d
	4	45	0,17	22/b	22/e
	3	90	0,07	22/c	22/f
B	10	30	0,14	23/a	23/d
	3	30	0,19	23/b	23/e
	1	60	1,13	23/c	23/f
D	8	50	0,09	24/a	24/d
	4	50	0,09	24/b	24/e
	2	50	0,12	24/c	24/f
E	10	15	0,95	25/a	25/d
	3	30	1,17	25/b	25/e
	1,5	30	1,38	25/c	25/f

a makroszerkezetnek szerepe van, akkor valamilyen arányosságot kell tapasztalnunk az elektrodok torzítási és durvasági tényezői között.

B oldatból 1 mA cm<sup>-2</sup> áramsűrűséggel különböző ideig tartó platinázás esetén kialakított elektrodok durvasági (R) és torzítási (TT) tényezői közötti összefüggést a 26. ábrán láthatjuk. Az ábrából kitűnik, hogy a kis dur-



26. ábra. A torzítási tényező (TT) vs. a durvasági tényező (R) görbe (platinázás B oldatból 1 mA cm<sup>-1</sup> áramsűrűséggel)

vasági tényező értékektől eltekintve a torzítási tényező értéke nem változik a durvasági tényező növekedésével, azaz a valódi felület növekedése, a platinaréteg vastagodása nem befolyásolja az elektród fajlagos katalitikus aktivitását.

Mindez ismételtén azt a korábbi tapasztalatot támasztja alá, hogy az elektródok fajlagos katalitikus aktivitását elsősorban a platinázás módja határozza meg.

\*

A platinázott platinaelektród eddig ismeretlen, rendkívül érdekes sajátságainak felderítését néhány éve kezdtük el /40–45/. Az elmúlt egy-két évben más laboratóriumokban is intenzív vizsgálatok indultak meg /46–47/ azzal a nyilvánvaló céllal, hogy módszert dolgozzanak ki nagy valódi felületű, de egy-egy jól definiált kristálylap voltammetriás viselkedésére emlékeztető platinázott rendszerek irányított, reprodukálható előállítására. Akár sikerrel jár ez a törekvés, akár nem, afelől biztosak lehetünk, hogy az új vizsgálatok a platinázott platinaelektródról alkotott — már most is komoly felülvizsgálatra szoruló — nézeteink megváltozását eredményezik.

### Összefoglalás

A platinázott platinaelektródok viselkedésében mutatkozó, az elmúlt években megismert — a korábbi irodalom alapján nem várt — néhány jelenséggel kapcsolatos eredményeket tekintettük át. Ezeket a jelenségeket két csoportba sorolhatjuk.

1. A platinázás módjától függő voltammetriás viselkedéssel kapcsolatos jelenségek.
2.  $\text{HClO}_4$  alapoldatok esetén az anion adszorpciója és redukciója miatt a voltammetriás viselkedésben mutatkozó torzulások.

A jelenségek elemzése alapján megállapítható volt, hogy — ellentétben a korábbi elképzelésekkel — nem beszélhetünk a platinázott platinára jellemző univerzális voltammetriás viselkedésről.

A voltammogramokon, a különböző kristálytani lapokra jellemző hidrogénadszorpció csúcsok száma és aránya a platinázás módjától, az elektród utókezelésétől jelentős mértékben függ.

Az irodalomból jól ismert — egy-egy közegre jellemző — voltammogram az elektródok felületének anódos-katódos polarizációval való mesterséges homogenizálásával állítható elő.

### Summary

Some new aspects of the study of the behaviour of platinized platinum (Pt/Pt) electrodes are surveyed. It is demonstrated that the voltammetric behaviour of Pt/Pt in acidic supporting electrolytes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HClO}_4$ ) strongly depends on the platinization technique used for their preparation. The role of the various platinization parameters (solution composition, current density etc.) is analysed.

The origin of the distortion of the voltammetric behaviour in  $\text{HClO}_4$  supporting electrolyte is discussed and the role of the anion reduction is demonstrated.



## Irodalom

- /1/ O. Lummer, F. Kurlbaum: Sitzungber, Kgl Preuss. Akad. Wiss. 229 (1894).
- /2/ F. Kurlbaum, O. Lummer: Verh. Phys. Ges. Berlin 14, 56 (1895).
- /3/ F. Kohlrausch: Ann. Phys. Chem. 60, 315 (1897).
- /4/ W. Nernst: Z. Elektrochem. 1900. VII. 13.
- /5/ K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik, Springer Verlag, Berlin, 1961. p. 470.
- /6/ O. Delahay: Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1965. p. 243.
- /7/ F. G. Will: J. Electrochem. Soc., 112, 451 (1965).
- /8/ R. Parsons: J. Electroanal. Chem. 118, 3 (1981).
- /9/ J. C. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand: J. Electroanal. Chem. 107, 205 (1980).
- /10/ A. C. Chialvo, W. E. Triaca, A. J. Arvia: J. Electroanal. Chem. 116, 93 (1983).
- /11/ A. J. Arvia, J. C. Canullo, E. Custidiano, C. L. Pedriel, W. E. Triaca: Electrochim. Acta 31, 1359 (1986).
- /12/ A. Visintin, J. C. Canullo, W. E. Triaca, A. J. Arvia: J. Electroanal. Chem. 239, 67 (1988).
- /13/ A. J. Arvia, R. C. Salvarezza, W. E. Triaca: Electrochim. Acta, 31, 1057 (1989).
- /14/ G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. 218, 337 (1987).
- /15/ M. W. Breiter: Electrochim. Acta 8, 925 (1963).
- /16/ S. Gilman: J. Phys. Chem. 68, 2098 (1964).
- /17/ V. S. Bagotzky, Yu. B. Vassilyev, J. N. Pirtskhalova: J. Electroanal. Chem. 27, 31 (1970).
- /18/ J. C. Huang, W. E. O'Grady, E. Yeager: J. Electrochem. Soc. 121, 1732 (1970).
- /19/ P. N. Ross: J. Electroanal. Chem., 76, 139 (1977).
- /20/ G. Horányi, J. Solt, F. Nagy: J. Electroanal. Chem., 31, 95 (1971).
- /21/ S. Ju. Vaszina, O. A. Petrij: Elektrohimiya 6, 242 (1970).
- /22/ C. K. Rhee, M. Wasber, G. Horányi, A. Wieckowski: J. Electroanal. Chem., 291, 281 (1990).
- /23/ P. Zelenay, G. Horányi, C. K. Rhee, A. Wieckowski: J. Electroanal. Chem., 300, 499 (1990).
- /24/ C. K. Rhee, M. Wasberg, P. Zelenay, A. Wieckowski: Catalysis Letters, 10, 149 (1991).
- /25/ R. P. Petuhova, I. I. Asztahov, B. I. Podlovcsenko: Elektrohimiya, 7, 1548 (1971).
- /26/ B. I. Podlovcsenko, R. P. Petuhova: Elektrohimiya 8, 899 (1972).
- /27/ Ju. M. Polukarov: Elektrohimiya 10, 751 (1974).
- /28/ T. D. Gladiseva, E. I. Skolnyikov, Ju. M. Volfkovics, B. I. Podlovcsenko: Elektrohimiya 18, 435 (1982).
- /29/ A. M. Feltham, M. Spiro: Chem. Rev. 71, 177 (1971).
- /30/ F. G. Will: J. Electrochem. Soc., 112, 451 (1965).
- /31/ E. Yeager, W. E. O'Grady, M. Y. C. Woo, P. Hogans: J. Electrochem. Soc., 125, 348 (1978).
- /32/ J. Clavilier, R. Durand, G. Guinet, R. Faure: J. Electroanal. Chem., 127, 281 (1981).
- /33/ R. Parsons: J. Electroanal. Chem., 118, 3 (1981).
- /34/ J. Clavilier, D. Armand, S. G. Sun, M. Petit: J. Electroanal. Chem., 205, 267 (1986).
- /35/ J. Clavilier, in: Electrochemical Surface Science: Molecular Phenomena at Electrode Surfaces. Ed.: M. P. Soriaga, ACS Symp. Ser. No. 378, Ch. 14. p. 202. American Chemical Society, Washington, 1988.
- /36/ J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand: J. Electroanal. Chem., 107, 205 (1980); G. Horányi, G. Vértes: J. Electroanal. Chem., 63, 339 (1975).
- /37/ G. Horányi, G. Vértes: J. Electroanal. Chem., 64, 252 (1975).
- /38/ M. J. Gonzalez-Tejera, M. C. Villamanon: Electrochim. Acta 30, 1563 (1985).
- /39/ F. Colom, M. J. Gonzalez-Tejera, M. S. Cruz: J. Electroanal. Chem., 190, 243 (1985).
- /40/ I. Bakos, G. Horányi: J. Electroanal. Chem., in press.
- /41/ G. Horányi, I. Bakos: React. Kinet. Catal. Lett. 46, 139 (1992).
- /42/ Bakos I., Horányi Gy.: Magy. Kém. Foly., 98, 146 (1992).
- /43/ G. Horányi, I. Bakos: J. Electroanal. Chem., 331, 727 (1992).
- /44/ I. Bakos, G. Horányi: J. Electroanal. Chem., 323, 147 (1992).
- /45/ Bakos I., Horányi Gy.: Magy. Kém. Foly., 98 (1992), ibid. 99 (1993).
- /46/ M. Sumino, S. Shibata: Denki Kagaku 56, 286 (1988).
- /47/ M. P. Sumino, S. Shibata: Electrochim. Acta 37, 2629 (1992).



## CONTENTS

*Lectures of the VIth Conference on Colloid Chemistry Organized in Memory of Géza Schay, Member of the Hungarian Academy of Sciences (16–19 September, 1992)*

<i>Tóth, J.</i> : Coherent interpretation of gas/solid physical adsorption .....	3
<i>Pászli, I.</i> : Generalized boundary surface excesses and covariance of their thermostatic equations .....	11
<i>Pászli, I.</i> : Adsorption of one-component vapours and the base isotherm .....	21
<i>Bán, S., Hegyi, L.</i> : Calculations concerning capillary condensation in monodisperse spherical sets .....	29
<i>Vincze, A., Horvai, G., Leermakers, F. A. M., Scheutjens, J. M. H. M.</i> : Mathematical modelling of the boundary surface of nonmiscible electrolyte solutions .....	35
<i>Dékány, I., Nagy, L. Gy.</i> : Thermodynamic properties of solid/liquid interfaces: stabilization of disperse systems in binary liquids .....	41
<i>László, K., Dékány, I., Marosi, T., Takács, M., Nagy, L. Gy.</i> : Adsorption behaviour of acetonitrile(1)-water(2) mixtures .....	49
<i>Regdon, I., Király, Z., Dékány, I.</i> : Adsorption of 1-butanol from dilute aqueous solutions on modified silicate surfaces .....	57
<i>Csempesz, F., Mészáros, R., Kovács, P.</i> : Competitive adsorption of neutral polymers on solid/liquid surfaces .....	67
<i>Kis, É.</i> : The temperature effect of albumin adsorption on polymer surfaces .....	73
<i>P. Berka, M., Csobán, K., Joó, P.</i> : Adsorption of metal oxide sols on oxide adsorbents .....	83
<i>K. Faix, M., Gyulási, O.</i> : Bonding of tenside ions to metal oxide sol particles. Determination of the equilibrium constant .....	93
<i>Hargitai-Tóth, Á., Mészáros-Katona, M.</i> : Investigation of the cadmium-calcium cation exchange reaction on bentonite in the presence of perchlorate and chloride anions .....	101
<i>Patzkó, Á., Dékány, I.</i> : Ion exchange and molecular adsorption of cationic surfactants on clay minerals .....	109
<i>Joó, P., S. Nagy, N.</i> : Surface electrochemistry of electrodes modified by clay minerals .....	119
<i>Kolláth, B., Juhász, A. Z.</i> : Structural and chemical reactivity of mechanically activated pyrophyllite .....	125
<i>Bóta, A., László, K., Simay, Á., Nagy, L. Gy., Frischkorn, K. B., Schmidt, H.</i> : Preparation of activated coal from wastes .....	139
<i>Kovács, P., Nagy, M.</i> : Determination of the shape of monodisperse unisometric particles .....	147
<i>Hórvölgyi, Z., Németh, S., Fendler, J. H.</i> : Spreading out of hydrophobic solid particles on water/air interface .....	155
<i>Hórvölgyi, Z., Máté, M., Zrínyi, M.</i> : Growth of aggregates on water (aqueous electrolyte solution) air interface .....	165
<i>K. Smidróczki, É., Büki, A., Zrínyi, M.</i> : Precipitate morphologies in polyvinyl alcohol gel .....	173
<i>Büki, A., K. Smidróczki, É., Zrínyi, M.</i> : Computer simulation of the Liesegang phenomena .....	183
<i>L. Szabó, J., Lakatos, I.</i> : Identification and characterization of crude oil/water systems with the help of surface rheological properties .....	193
<i>Puskás, S., Machula, G., Dékány, I.</i> : The effect of solid particles and surfactants on the rheological properties of oil/water interfaces .....	201
<i>Erős, I., Selmeçzi, B., Török, Gy.</i> : Thermal stability of the viscosity of coherent emulsions and hydrogels .....	209
<i>Erős, I., Csóka, I., Balázs, J., Nagy, T.</i> : Complex emulsions — Programmable, therapeutic, active component releasing systems .....	217
<i>Puskás, S., Müller, J., Balázs, J., Regdon, I., Patzkó, Á., Dékány, I.</i> : The effect of the components of paraffinic deposits on the crude oil emulsions' stability .....	225
<i>Antal, K., Joó, P., Varró, T.</i> : Investigation of transport processes in leaves by radioindication method .....	235
 <i>Review</i>	
<i>Bakos, I., Horányi, Gy.</i> : New aspects in the study of the behaviour of platinized platinum electrodes .....	243



# TARTALOMJEGYZÉK

Schay Géza akadémikus emlékére rendezett 6. Kolloidkémiai Konferencia előadásai (Balaton-széplak, 1992. szept. 16–19.)

Tóth J.: A gáz/szilárd fizikai adszorpció egységes értelmezése .....	3
Pászli I.: Általánosított határfelületi többletek és a termosztatika egyenleteinek kovarianciája .....	11
Pászli I.: Egykomponensű gőzök adszorpciója és a bázis-izoterma .....	21
Bán S., Hegyi L.: Kapilláris kondenzációra vonatkozó számítások monodiszperz gömb-halmazokban .....	29
Vincze Á., Horvai Gy., Leermakers, F. A. M., Scheutjens, J. M. H. M.: Nem-elegyedő elektrolit oldatok határfelületének matematikai modellezése .....	35
Dékány I., Nagy L. Gy.: Szilárd/folyadék határfelületi rétegek termodinamikai tulajdonságai: diszperz rendszerek stabilizálása biner elegyekben .....	41
László K., Dékány I., Marosi T., Takács M., Nagy L. Gy.: Acetonitril(1)—víz(2) elegyek adszorpció viselkedése .....	49
Regdon I., Király Z., Dékány I.: 1-butanol adszorpciója híg vizes oldatból módosított szilikát felületeken .....	57
Csemesz F., Mészáros R., Kovács P.: Neutrális polimerek kompetitív adszorpciója szilárd/folyadék határfelületeken .....	67
Kis É.: A hőmérséklet hatása albumin adszorpciójára polimer felületeken .....	73
Párkányiné Berka M., Csobán K., Joó P.: Fém-oxid-szolgok adszorpciója oxid adszorbeneken .....	83
Kabainé Faix M., Gyulási O.: Tenzidionok fénoxid szolrészecskén való megkötődése. Az egyensúlyi állandó meghatározása .....	93
Hargitai-Tóth Á., Mészáros-Katona M.: Kadmium—kalcium kationcsere-reakció vizsgálata bentoniton perklorát- és kloridanionok jelenlétében .....	101
Patzkó Á., Dékány I.: Kationaktív anyag ioncseréje és molekuláris adszorpciója agyag-ásványokon .....	109
Joó P., S. Nagy N.: Agyagásványokkal módosított elektródok felületi elektrokémiaja .....	119
Kolláth B., Juhász A. Z.: A mechanikailag aktivált pirofillit szerkezeti és kémiai aktivitása .....	125
Bóta A., László K., Simay Á., Nagy L. Gy., Frischkorn, K. B., Schmidt, H.: Aktívszén előállítás hulladékanyagokból .....	139
Kovács P., Nagy M.: Monodiszperz anizometrikus részecskék alakjának meghatározása .....	147
Hórvölgyi Z., Németh S., Fendler, J. H.: Hidrofóbizált szilárd részecskék terítése víz/levegő határfelületen .....	155
Hórvölgyi Z., Máté M., Zrínyi M.: Aggregátumok növekedése víz(vizes elektrolitoldat)—levegő határfelületeken .....	165
Kárpátiné Smidróczki É., Büki A., Zrínyi M.: Csapadékmorfológiák poli(vinil-alkohol) gélben .....	173
Büki A., Kárpátiné Smidróczki É., Zrínyi M.: A Liesegang-jelenség számítógépes szimulációja .....	183
Lakatosné Szabó J., Lakatos I.: Kőolaj/víz rendszerek jellemzése és azonosítása a határfelületi reológiai tulajdonságok segítségével .....	193
Puskás S., Machula G., Dékány I.: Felületaktív anyagok és szilárd részecskék hatása az olaj/víz határfelületek felületi reológiai tulajdonságaira .....	201
Erős I., Selmeczi B., Török Gy.: Koherens emulziók és hidrogének viszkozitásának hőstabilitása .....	209
Erős I., Csóka I., Balázs J., Nagy T.: Összetett emulziók — programozható terápiás hatóanyagleadó rendszerek .....	217
Puskás S., Müller J., Balázs J., Regdon I., Patzkó Á., Dékány I.: A paraffinkiválás komponenseinek hatása a nyersolaj emulziók stabilitására .....	225
Antal K., Joó P., Varró T.: Transzportfolyamatok vizsgálata levelekben radioindikációs módszerrel .....	235

## Összefoglaló értekezés

Bakos I., Horányi Gy.: Néhány új megállapítás a platinázott platinaelektródról .....	243
--	-----